N° d'ordre : 67

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

DE BESANCON

par

Serge MORAND

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

Spécialité : CHIMIE STRUCTURALE

Sujet de la Thèse :

RESONANCE ELECTRONIQUE DANS DES PETITES PARTICULES DE METAUX ALCALINS

soutenue le 27 Octobre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. UEBERSFELD Président

J. BERNARD
L. GALATRY
J.L. MOTCHANE
J.G. THEOBALD
} Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547627_0006

N° d'ordre : 67

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

DE BESANCON

par

Serge MORAND

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

Spécialité : CHIMIE STRUCTURALE

Sujet de la Thèse :

RESONANCE ELECTRONIQUE DANS DES PETITES PARTICULES DE METAUX ALCALINS

soutenue le 27 Octobre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. UEBERSFELD Président

J. BERNARD
L. GALATRY
J.L. MOTCHANE
J.G. THEOBALD
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BESANCON

FACULTE des SCIENCES

DOYEN HONORAIRE : M. GLANGEAUD

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY, TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI

MAITRE de CONFERENCES HONORAIRE : M. GRANIER

DOYEN	M. JACQUEMAIN	Chimie Appliquée
ASSESSEUR	M. MESNAGE	Chronométrie
PROFESSEURS	MM. TRONCHET	Botanique
	CHATELET	Mathématiques
	PERROT	Chimie Générale
	DREYFUSS	Géologie Minéralogie
	THEOBALD	Paléontologie et Géologie stratigraphique
	QUANTIN	Botanique
	CHALEAT	Mécanique Appliquée
	NAHON	Mécanique Générale
	BERNARD	Chimie Physique
	RIPPLINGER	Physiologie Animale
	RIGAL	Calcul numérique
	VIENOT	Physique
	THIEBAUT	Géologie Minéralogie
	GOMOT	Zoologie
	PLUVINAGE	Physique Théorique
	ARBEY	Astronomie
	MOTCHANE	Electronique
	GALATRY	Physique
PROFESSEUR ASSOCIE	M. DEFIX	Mécanique Appliquée
PROFESSEURS SANS CHAIRE	MM. POTIER	Physique des Solides
	DEVIN	Chimie Générale
	Mle LEGRAND	Botanique
	MM. REAL	Zoologie
	VALLEE	Mathématiques Appliquées
	CERUTTI	Chimie Appliquée
	BONNEAU	Astronomie
MAITRES de CONFERENCES	MM. THEOBALD J.G.	Spectroscopie Hertzienne
	PARIZET	Mathématiques
	HARTMANN	Physique
CHARGES D'ENSEIGNEMENT	MM. REMOND	Chronométrie
	MASSONIE	Mathématiques
CONSEILLER ADMINISTRATIF	M. LAMBERT	

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur MOTCHANE qui m'a accueilli au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, proposé le sujet de ce travail, puis guidé attentivement grâce à de nombreuses suggestions.

Monsieur J.G. THEOBALD, Maître de Conférences, et Madame F. THEOBALD m'ont constamment aidé dans ces recherches; j'aimerais qu'ils sachent combien je leur en suis reconnaissant.

Je voudrais remercier vivement Monsieur le Professeur UEBERSFELD, Monsieur le Professeur BERNARD et Monsieur le Professeur GALATRY qui ont bien voulu examiner ce travail.

Les échantillons de fluorure de Lithium irradié sont dûs à Monsieur P. BERGE. Je voudrais lui dire combien je lui en sais gré.

Madame TRIPARD s'est acquittée avec gentillesse du travail de dactylographie. Je tiens à la remercier ainsi que le personnel technique du Service pour l'aide qu'ils ont apportée à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

PRINCIPALES NOTATIONS — page

INTRODUCTION — 1

PREMIERE PARTIE - Principes

Chapitre I - Généralités

I/ Propriétés métalliques des solides alcalins — 3

II/ Champ magnétique directeur $\overrightarrow{H_0}$ — 4

III/ Champ magnétique oscillant $\overrightarrow{H_1}$ — 5

Chapitre II - Processus de relaxation

I/ Relaxation longitudinale — 7

II/ Relaxation transversale — 8

A/ champ $\overrightarrow{H_1}$ d'amplitude constante — 8

B/ champ $\overrightarrow{H_1}$ d'amplitude variable — 10

III/ Comparaison de t_1 et t_2 — 10

Chapitre III - Influence de la conductibilité sur la forme des raies de résonance.

I/ Méthode et hypothèses de calcul — 13

II/ Calcul de l'aimantation — 15

III/ Cas des échantillons minces - Relaxation en surface — 16

Chapitre IV - Champs hyperfréquence intenses

I/ Application aux métaux de la théorie de B.P.P. — 20

II/ Effet d'inhomogénéité — 22

III/ Particularités des métaux — 23

DEUXIEME PARTIE - Résultats expérimentaux

Chapitre V - Spectromètres-étalonnages

I/ Spectromètres 25

A/ en champ $\overrightarrow{H_0}$ faible 25

B/ en champ $\overrightarrow{H_0}$ fort 25

II/ Etalonnages 27

A/ Modulation lente de $\overrightarrow{H_0}$ 27

B/ Mesure du champ hyperfréquence 27

Chapitre VI - Préparation de microparticules de métaux alcalins 28

I/ Fractionnement par agitation 29

II/ Utilisation de l'ammoniac liquide 30

III/ Méthode de diffusion 32

IV/ Méthode d'aérosols 33

V/ Irradiation aux neutrons thermiques d'un cristal de fluorure de lithium 35

Chapitre VII - Dispersion de sodium et de lithium en grosses particules. 37

Chapitre VIII - Fluorure de lithium irradié aux neutrons thermiques :

I/ Forme et largeur des raies 41

A/ à température ambiante 41

B/ Influence de la température 43

C/ Mesure du facteur de Landé 44

II/ Mesures de saturation en passage lent 44

A/ Amplitude des signaux à la résonance 45

B/ Largeurs de raie 46

TROISIEME PARTIE - Interprétation des résultats expérimentaux

Chapitre IX - Hypothèse de l'existence d'un champ local

I/ Théorie de PROVOTOROV-Application à la résonance électronique et aux métaux 48

A/ Théorie de PROVOTOROV 48

B/ Application à la résonance électronique Théorie de MOTCHANE-THEOBALD 49

C/ Application aux métaux 50

II/ Mesure du champ local 54

A/ Méthode de SOLOMON et EZRATTY 54

B/ Résolution des équations de BLOCH en passage rapide 56

Chapitre X - Distribution des temps de relaxation

I/ Effet d'une distribution des temps de relaxation sur la forme de raie 60

II/ Valeurs asymptotiques 64

A/ Hypothèse sur la fonction $t_2(r)$ 64

B/ champ $\overrightarrow{H_1}$ faible 65

C/ champ $\overrightarrow{H_1}$ fort 66

III/ Détermination approchée de la distribution des rayons 68

A/ Principe 68

B/ Modèles de distribution 70

C/Application 75

CONCLUSION 81

APPENDICE A : Diffusion, résonance cyclotronique, effet de peau anormal 82

APPENDICE B : Fonction de relaxation et susceptibilité magnétique 86

APPENDICE C : largeur et forme des raies observées sur les échantillons épais. 89

BIBLIOGRAPHIE 93

PRINCIPALES NOTATIONS

OPERATEURS		GRANDEURS MACROSCOPIQUES	
$\mathcal{F}, \mathcal{H}, \mathcal{Z}$	hamiltoniens	E	(énergie)
$\vec{\mathcal{M}}$	aimantation	$\vec{M}$	
$\vec{\mathcal{J}}$	spin		
$\mathcal{N}$	nombre de particules par unité de volume	N	

DIVERS

$g(\Delta\omega)$ } $g'(\Delta\omega)$ }	fonctions de forme
$G(t)$	fonction de corrélation
$G_o(\vec{r},\vec{r}',t)$	fonction de Green
H_1	demi amplitude du champ magnétique hyperfréquence
t_-	temps de relaxation
T_-	température
$u(r)$	distribution des rayons des particules
Y	amplitude du signal d'absorption à la résonance
X	susceptibilité magnétique
Δ_a	demi-largeur à mi-hauteur des raies d'absorption
Δ_d	demi-distance entre les extremums de la dispersion
Δ_{pp}	demi-distance entre les extremums de la dérivée de l'absorption
Δ_o	Δ_a en champ hyperfréquence faible
$\vec{\mathcal{E}}$	champ électrique
ρ	matrice densité
Re, Im	parties réelle et imaginaire
$\sim$	signe d'égalité approchée
$\div$	signe de proportionnalité

I N T R O D U C T I O N

En I952, GRISWOLD,KIP et KITTEL [1] ont observé pour la première fois la résonance paramagnétique des électrons de conduction sur des métaux alcalins. Placés dans un fort champ magnétique constant $\overrightarrow{H_0}$, les spins électroniques sont soumis à un champ $\overrightarrow{H_1}$ oscillant, de pulsation ω .

Depuis, de nombreux travaux ont permis d'expliquer en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible les valeurs des largeurs de raie [2 à 5] [I4 à I8], du facteur de Landé [2, 3] [I5, I8] et de la susceptibilité [6 à 8], ainsi que la forme des raies de résonance [2] [I9 à 22]. La plupart des recherches ont mis en évidence l'influence de la température sur les grandeurs mesurées.

Néanmoins, rares ont été les expériences de saturation [8, 9]. La théorie des forts champs de radiofréquence $\overrightarrow{H_1}$ a surtout été élaborée pour la résonance paramagnétique nucléaire des liquides, puis des solides, qu'il s'agisse des travaux de BLOCH [26], BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (B.P.P.)[27], de REDFIELD [3I, 32] ou de la théorie récente de PROVOTOROV [33 à 35]. Nous allons montrer qu'elles ne peuvent pas justifier directement la saturation de certains échantillons de métaux alcalins qui se comportent de façon originale.

La résonance paramagnétique des métaux se caractérise essentiellement par les mouvements très rapides des électrons qui obéissent en outre à la statistique de Fermi. La conductibilité électrique responsable de l'atténuation des ondes électromagnétiques à la surface du métal

et la diffusion des électrons donnent aux raies de résonance une forme dissymétrique inhabituelle. Pour la relaxation, l'efficacité des différentes intéractions des spins entre eux et avec le réseau est très largement conditionnée par le mouvement des électrons.

L'utilisation de particules métalliques suffisamment petites pour que l'atténuation y soit négligeable permet de rendre leur symétrie aux raies de résonance. Par ailleurs, le nombre des électrons atteints par le champ hyperfréquence, proportionnel à la surface du métal, augmente dans les fortes concentrations de microparticules.

Mais alors, l'importance des chocs des électrons avec la surface fait apparaître un processus nouveau de relaxation en surface dont l'efficacité s'accroît quand le rayon des particules diminue. L'existence d'une distribution des tailles des particules pourra entraîner une dispersion des temps de relaxation et influer sur les formes de raie et les mesures de saturation.

Enfin, pour éviter que les impuretés jouent un rôle important dans la relaxation, nous devrons utiliser des métaux de bonne pureté.

Après avoir exposé les bases théoriques de la résonance des électrons de conduction et cherché à obtenir des petites particules de métaux alcalins par divers procédés, nous montrerons quelles difficultés entraînent les expériences de saturation sur de trop grosses particules. Puis, en nous attachant au cas des globules de Lithium métallique créés par irradiation du fluorure de Lithium aux neutrons thermiques, nous montrerons l'influence des tailles des particules sur la forme des raies de résona nce et leur saturation.

PREMIERE PARTIE

PRINCIPES de la RESONANCE PARAMAGNETIQUE des ELECTRONS de CONDUCTION

CHAPITRE I

G E N E R A L I T E S

I.- PROPRIETES METALLIQUES DES SOLIDES ALCALINS.

Un atome alcalin possède un seul électron sur sa couche externe. Dans un solide alcalin, les électrons externes très faiblement localisés sur leurs noyaux respectifs appartiennent à une bande d'énergie qu'ils remplissent à moitié à température nulle. Si on considère ces électrons comme un gaz de particules libres [19, 22] obéissant à la loi de dispersion

$$E(p) = \frac{p^2}{2m^*}$$

E : énergie

p : moment cinétique

m^* : masse efficace de l'électron

le niveau de Fermi E_F de ces électrons et leur vitesse "de Fermi" v_F se déterminent aisément :

$$v_F = \frac{\hbar}{m^*} (3\pi^2 N)^{1/3} \qquad \text{I.1}$$

N : nombre d'électrons par unité de volume

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$: h constante de Planck

Pour un métal alcalin à réseau cubique centré de maille a_o $N = \frac{2}{a_o^3}$

Lithium [41] $a_o = 3,5\ A^\circ$ $\qquad v_F = 1,30 10^6$ m/s

Sodium [41] $a_o = 4,28\ A^\circ$ $\qquad v_F = 1,06 10^6$ m/s

Il est possible que le lithium cristallise dans le système cubique faces

centrées :

$$N = \frac{4}{a_o^3} \qquad a_o = 4{,}3\ A^\circ \qquad\qquad v_F = 1{,}33\ 10^6\ m/s$$

en prenant $m^* \sim m$, masse de l'électron libre.

Si la grandeur de cette vitesse a une importance essentielle dans les propriétés que nous allons étudier, il faut remarquer qu'elle reste cependant faible devant la vitesse de la lumière.

Les chocs des électrons avec le réseau sont définis par le temps de relaxation τ_r (10^{-13} à 10^{-14} seconde à température ambiante) ou par le libre parcours moyen.

$$\Lambda = v_F \tau_r$$

II.- CHAMP MAGNETIQUE DIRECTEUR $\overrightarrow{H_o}$

L'effet d'un champ magnétique constant $\overrightarrow{H_o}$ est de quantifier les spins le long de l'axe Oz portant $\overrightarrow{H_o}$. Nous obtenons deux états possibles par électron, dont la différence d'énergie vaut :

$$\hbar \omega_o = \gamma \hbar H_o = g \beta_o H_o$$

β_o magnéton de Bohr

γ facteur gyromagnétique $\gamma = \frac{ge}{2mc} \sim \frac{e}{mc}$

c : vitesse de la lumière

e charge de l'électron

g, facteur de Landé, diffère de la valeur $g_o = 2{,}0023$ de l'électron libre lorsque le couplage spin-orbite n'est pas négligeable. Avant l'introduction de $\overrightarrow{H_o}$, le couplage spin-orbite levait déja partiellement la dégénérescence des niveaux de spin, mais s'il est petit devant l'énergie Zeeman, on peut admettre que les spins seront quantifiés le long de $\overrightarrow{H_o}$ (18).

A l'équilibre, la différence de population qui existe entre les deux niveaux conduit, selon la statistique de Fermi, à une susceptibilité magnétique statique X_o indépendante de la température (appendice B)

$$X_o \sim \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2} \; n(E_F)$$

$n(E_F)$ densité des niveaux d'énergie sur la surface de Fermi. Cet équilibre s'établit en un temps qui dépend de la grandeur des intéractions entre les spins et les autres degrés de liberté du réseau, c'est à dire des processus de relaxation que nous étudierons au chapitre II.

Dans ce champ magnétique statique, les électrons décrivent entre leurs chocs avec le réseau des trajectoires spirales avec la vitesse angulaire:

$$\omega_c = \frac{e}{m^*} \frac{H_o}{c}$$

voisine de ω_o.

III.- CHAMP MAGNETIQUE OSCILLANT $\overrightarrow{H_1}$

Un champ magnétique $\overrightarrow{H_1}$ induit des transitions entre les sous niveaux distants de $\gamma \hbar H_o$ s'il possède une composante normale à $\overrightarrow{H_o}$ et s'il tourne avec une vitesse angulaire $|\overrightarrow{\omega}|$ voisine de

$$\omega_o = \gamma H_o \qquad \text{Pulsation de Larmor}$$

Un champ oscillant est formé de deux composantes tournantes dont une seule convient.

Ces transitions s'ajoutant à celles responsables de la relaxation, le phénomène se traduit de façon macroscopique par les variations de l'aimantation $\overrightarrow{M}$ dont les composantes orthogonales à $\overrightarrow{H_o}$ prennent des valeurs non nulles. On définira la susceptibilité complexe :

$$X = X' - i X''$$

par l'expression

$$M_x = 2 H_1 \, \mathrm{Re} \, (X e^{i\omega t})$$

reliant le long de l'axe Ox l'aimantation induite à l'excitation

$$2 H_1 \, \mathrm{Re} \, (e^{i\omega t})$$

Nous aurons à distinguer le cas où $\overrightarrow{H_1}$ est faible et ne perturbe pas les populations des deux niveaux (chapitre III) du cas où il est assez fort pour les perturber (chapitre IV).

Le phénomène sera détecté par l'énergie hyperfréquence absorbée - signal d'absorption - et l'accord en fréquence du résonateur - signal de dispersion - proportionnels aux parties réelle et imaginaire du flux du vecteur de Poynting complexe $\overrightarrow{P}$ à travers la surface du métal :

$$\overrightarrow{P} = \frac{c}{8\pi} \overrightarrow{\mathcal{E}} \wedge \overrightarrow{H_1^*}$$

L'impédance de surface.

I.2
$$Z(0) = \frac{4\pi}{c} \frac{\left[\overrightarrow{\mathcal{E}_{(0)}} \wedge \overrightarrow{H_1^*(0)}\right] \cdot \overrightarrow{n}}{\left|H_1(0)\right|^2}$$

$\overrightarrow{H_1}(0)$, $\overrightarrow{\mathcal{E}}(0)$ } champ électromagnétique à la surface du conducteur

$\overrightarrow{n}$ vecteur normal à la surface

contient toute l'information dont nous avons besoin (I9).

Tout ceci dépend essentiellement de la façon dont $\overrightarrow{H_1}$ pénètre à l'intérieur du métal car il est bien connu que les courants induits s'opposent à la pénétration d'une onde électromagnétique (chapitre III).

Remarque : Les fréquences d'oscillation des plasmas sont très supérieures aux fréquences utilisées.

CHAPITRE II

PROCESSUS de R E L A X A T I O N

I.- RELAXATION LONGITUDINALE (le long de $\vec{H}_o$)

Le retour à l'équilibre des populations des niveaux de spin + et - constitue un transfert d'énergie magnétique entre le système de spins et le réseau. Seules les intéractions qui provoquent des transitions changeant le moment magnétique total y contribuent.

L'hamiltonien du système spin-réseau s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{Z}_o + \mathcal{F} + \mathcal{H}_1$$

$\mathcal{Z}_o = -\mathcal{M}_z H_o$ hamiltonien Zeeman; $\vec{\mathcal{M}}$ opérateur aimantation

L'hamiltonien $\mathcal{F}$ du réseau est constitué de différents termes dont nous ne retiendrons que ceux fortement couplés par $\mathcal{H}_1$ avec le système de spin (I4, I5, I6).

Hamiltoniens	$\mathcal{H}_1$	$\mathcal{F}$
intéractions électron-électron	intéraction dipolaire " spin-courant	énergie cinétique des électrons
Interactions électrons - ions	couplage spin-orbite	phonons
		impuretés
	intéraction avec les spins nucléaires	noyaux

TABLEAU N° I

$\mathcal{H}_1, \mathcal{Z}_o, \vec{\mathcal{M}}$ et $\mathcal{F}$ satisfont aux règles de commutation suivantes :

$$[\mathcal{H}_1, \mathcal{Z}_o] \neq 0 \qquad [\mathcal{H}_1, \mathcal{F}] \neq 0$$

$$[\mathcal{F}, \mathcal{Z}_o] = 0 \qquad [\mathcal{F}, \vec{\mathcal{M}}] = 0$$

Nous admettrons qu'on puisse définir le temps de relaxation t_1 par la vitesse à laquelle la composante M_z de l'aimantation atteint sa valeur d'équilibre M_o.

$$\left.\frac{\partial M_z}{\partial t}\right|_{s.r} = - \frac{M_z - M_o}{t_1}$$

(on rappelle ainsi que cette variation se rapporte uniquement à l'interaction spin-réseau : s.r.)

II.- RELAXATION TRANSVERSALE (perpendiculairement à $\vec{H_o}$)

$\vec{H_1}$ se manifeste dans l'hamiltonien total $\mathcal{H}_T$ par un terme du type Zeeman $\mathcal{Z}_1$:

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{Z}_1 + \mathcal{H} \qquad \mathcal{Z}_1 = - \vec{\mathcal{M}} . \vec{H_I}$$

Nous allons nous placer en champ H_1 faible, auquel cas X' et X'' sont reliés par les relations de KRAMERS KRONIG, et traiter $\mathcal{Z}_1$ comme une faible perturbation (voir appendice B).

A) Si pendant son mouvement l'électron est soumis à un champ H_1 d'amplitude constante, X est donné par la transformée de Fourier de la fonction de relaxation G (t) (30).

$$G(t) = \int_o^\beta d\lambda \; tr \{ \rho_o \mathcal{M}_x \mathcal{M}_x (t + i\hbar\lambda)$$

avec :
$$\mathcal{M}_x(t+i\hbar\lambda) = e^{i\frac{(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})(t+i\hbar\lambda)}{\hbar}} \mathcal{M}_x e^{-\frac{i(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})(t+i\hbar\lambda)}{\hbar}}$$

ρ_o : opérateur densité en l'absence de $\vec{H_1}$; $\beta = \frac{1}{kT}$; $\mu\mathcal{N}$ potentiel chimique ; k : constante de Boltzmann ; T : température du réseau

$\mathcal{N}$: opérateur nombre de particules par unité de volume.

Puisque $\mathcal{H}$ et $\mathcal{M}_x$ ne commutent pas, G (t) diffère d'une constante et X (ω) possède une certaine largeur. L'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_d$ se particularise du fait qu'en l'absence du réseau il contribue seul à la largeur de la raie par sa partie adiabatique $\mathcal{H}'_d$ (25)

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j<k} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3_{jk}} \left[\vec{J}_j \vec{J}_k - 3 \frac{(\vec{J}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{J}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r^2_{jk}} \right]$$

$$\mathcal{H}'_d = \sum_{j<k} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2 r^3_{jk}} (1 - 3\cos^2\theta_{jk}) (3 J_{z_j} J_{z_k} - \vec{J}_j \vec{J}_k)$$

θ_{jk} angle de Oz avec $\vec{r}_{jk}$, vecteur joignant les spins $\vec{J}_j$ et $\vec{J}_k$.

D'autre part, même lorsque les spins ne sont pas fixes, $\mathcal{H}'_d$ ne peut participer à la relaxation longitudinale puisqu'il satisfait aux règles de commutation :

$$[\mathcal{H}'_d, \mathcal{M}_z] = 0 \qquad [\mathcal{H}'_d, \mathcal{Z}_0] = 0$$

$X''(\omega)$ s'exprime à l'aide de la fonction de forme $g(\Delta\omega)$ - normalisée à l'unité :

$$X'' = \frac{1}{2} X_0 \omega_0 \pi g(\Delta\omega)$$

dont nous définirons les moments par :

II.1 $$M_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta\omega)^{2n} g(\Delta\omega) d\Delta\omega$$

$X'(\omega)$ s'exprime à l'aide de la fonction $g'(\Delta\omega)$ reliée à $g(\Delta\omega)$ par les relations de KRAMERS-KRONIG.

$$X' = \frac{1}{2} X_0 \omega_0 \pi g'(\Delta\omega)$$

L'influence du mouvement sur les processus de relaxation dépend du temps de corrélation τ_0 au bout duquel on peut supposer la corrélation microscopique de l'intéraction considérée comme négligeable.

Par exemple on peut définir pour l'intéraction dipolaire un temps de corrélation :

$$\tau_c \sim \frac{a_0}{v_F} \quad (\sim 10^{-16}\ \text{s.})$$

lorsque τ_0 est court, soit :

$\overline{(\delta\omega^2)}^{1/2} \tau_0 \ll 1$ $\qquad$ $\overline{\hbar(\delta\omega^2)}^{1/2}$ énergie moyenne d'intéraction

la fonction de relaxation qui s'écrit[25] :

II.2 $$G(t) \sim G(0)\cos\omega_0 t\, e^{-\tau_c \overline{\delta\omega^2} t} \quad \text{si } t > \tau_c$$

permet de définir le temps de relaxation transversal $t_2 = \frac{1}{\tau_c \overline{\delta\omega^2}}$

La fonction de forme de la raie est essentiellement lorentzienne :

$$g(\Delta\omega) = \frac{t_2}{\pi} \frac{1}{1+(\Delta\omega t_2)^2}$$

sauf dans les ailes ($\Delta\omega \sim \frac{1}{\tau_c} \gg \frac{1}{t_2}$) sinon les moments ne seraient plus définis. On calcule les moments d'une raie lorentzienne tronquée pour $\Delta\omega$:

II.3 $$M_2 = \frac{2\Delta\omega}{\pi t_2} \qquad M_4 = \frac{2\Delta\omega^2}{3\pi t_2} \qquad \frac{M_4}{M_2^2} = \frac{\pi t_2 \Delta\omega}{6}$$

alors que pour une gaussienne de même largeur à mi-hauteur :

II.4 $$M_2 = \frac{1}{1,18\, t_2^2} \qquad M_4 = 3 M_2^2$$

B) Si pendant son mouvement, l'électron est soumis à un champ $\overrightarrow{H_1}$ d'amplitude variable, la fonction de relaxation reste valable et, pour obtenir X par transformation de Fourier, il faut tenir compte de la modulation de $\overrightarrow{H_I}$ pendant le mouvement du spin.

Ceci équivaut à introduire comme DYSON [19] une probabilité e^{-t/t_2} pour que le spin qui s'est renversé à l'instant $t_o = 0$ reste inchangé pendant l'intervalle de temps t, et la probabilité $(1-e^{-t/t_2})$ pour qu'il se renverse.

III.- COMPARAISON de t_1 et t_2

Pour des métaux à symétrie cubique, PINES et SCLICHTER [16] ont montré de façon simple l'équivalence de t_1 et t_2 lorsque les temps de corrélation sont courts devant la période de Larmor. Puis, en reprenant les travaux d'OVERHAUSER [14] qui avait approximé les fonctions d'onde électroniques à des ondes planes et négligé les intéractions coulombiennes

entre les électrons, ils mettent en évidence ainsi qu'ELLIOT [I5] puis YAFET [I8] l'importance de l'intéraction spin-orbite qui couple les spins au champ électrique des phonons longitudinaux et aux impuretés.

Par un traitement quantique utilisant l'opérateur densité, ANDREEV et GERASIMENKO [I7] ont démontré, dans le cas du couplage spin-orbite avec les phonons l'équivalence de t_1 et t_2.

L'intéraction dipolaire n'est efficace qu'à courte distance entre les spins donc lorsque les chocs entre électrons entraînent de grands transferts de moment cinétique. Le principe de Pauli s'oppose premièrement à de tels transferts et deuxièmement implique qu'à cause de l'échange, la région entourant chaque spin soit vide d'électrons de même spin [42]. Ceci réduit considérablement l'importance de l'intéraction dipolaire.

Comme l'intéraction du réseau avec le mouvement des électrons est beaucoup plus grand que le couplage direct des spins avec le réseau, on comprend qu'un faible couplage spin-orbite puisse néanmoins se révéler un processus de relaxation important.

Les intéractions des spins entre eux ou avec le courant produit par leur déplacement paraissent très inefficaces. On peut donc dire que les intéractions qui élargiraient la raie de résonance sans contribuer à la relaxation longitudinale sont très probablement négligeables dans les métaux.

Différents travaux ont montré que pour le lithium la relaxation dépendait surtout des impuretés [2, I0, I6] (donc pas de la température) alors que pour le sodium, elle dépendait probablement des phonons [2, 5].

Enfin, à cette relaxation dans le volume de l'échantillon DYSON (I9) à ajouté une probabilité supplémentaire ε pour que le spin se retourne pendant une collision de l'électron à la surface du métal. Elle se justifie par d'importantes forces dépendant du spin, qui règnent en surface et varient beaucoup avec la méthode utilisée pour disperser le métal en microparticules.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA CONDUCTIBILITE SUR LA FORME des RAIES de RESONANCE

I.- METHODE et HYPOTHESES de CALCUL.

Dans les métaux, non seulement la composante de l'aimantation non en phase avec $\overrightarrow{H_1}$, mais surtout les courants induits s'opposent à la pénétration du champ hyperfréquence $\overrightarrow{H_1}$; la rapide décroissance exponentielle de $\overrightarrow{H_1}$ à l'intérieur du métal est caractérisée par la distance δ_p appelée épaisseur de peau. Lorsque Λ est plus court que δ_p et la période de $\overrightarrow{H_1}$ plus longue que τ_r le champ électromagnétique agissant sur un électron est pratiquement constant entre deux chocs. Dans ce cas, la période des orbites cyclotroniques est plus longue que τ_r et les conditions sont dites normales.

A basse température ou en très fort champ directeur on peut réaliser des conditions contraires dites anormales où l'épaisseur de peau, l'impédance de surface et la densité de courant deviennent très complexes.

Dans le calcul de l'aimantation en $\overrightarrow{r}$: $\overrightarrow{M}(\overrightarrow{r})$, il faudra exprimer qu'elle provient de spins soumis auparavant en $\overrightarrow{r'}$ au champ $\overrightarrow{H_1}(\overrightarrow{r'}) \neq \overrightarrow{H_1}(\overrightarrow{r})$. En fait seul nous intéresse le mouvement moyen des électrons pendant un temps de l'ordre de t_1 et t_2, c'est à dire pendant un temps long devant τ_r et devant la période des orbites cyclotroniques. Il pourra donc être décrit par une équation de diffusion à condition d'introduire une constante de diffusion :

$$D_o = \frac{1}{3} \; v_F \Lambda$$

anisotrope comme Λ par rapport à la direction de $\overrightarrow{H_o}$ si $\omega_o \tau_r > 1$ (c'est à dire dans des conditions anormales)[22]. On définit le temps de diffusion t_d comme le temps moyen mis par l'électron pour diffuser sur une distance d[40] :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D_o \text{ Laplacien } N \qquad t_d = \frac{d^2}{2 D_o}$$

Il restera alors à calculer les champs en surface en fonction de l'aimantation intérieure au métal qui modifiera légèrement l'impédance de surface Z_o (0) calculée en l'absence d'aimantation. On cherchera donc à exprimer Z (0) en fonction de Z_o (0).

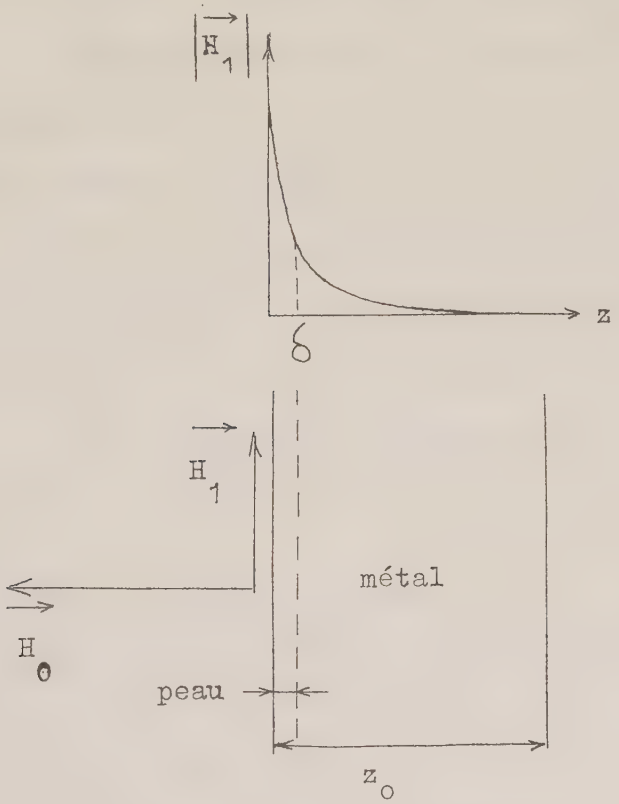


figure I : modèle de DYSON

Dans son modèle théorique DYSON [I9] a fait les cinq hypothèses suivantes :

I°/ les électrons de conduction peuvent être considérés comme un gaz isotrope de particules sans intéraction, se déplaçant sous l'effet des champs appliqués et des chocs avec le réseau.

2°/ le champ $\overrightarrow{H_o}$ est supposé normal à la surface de l'échantillon considéré comme un disque métallique plat.

3°/ le champ $\overrightarrow{H_I}$ est faible

4°/ la relaxation peut être décrite par les probabilités $e^{(-\frac{t}{t'_2})}$ et ξ (t'_2 ne tient pas compte de la relaxation en surface)

5°/ les conditions dites normales sont réalisées.

AZBEL, GERASIMENKO et LIFSHITZ [20,2I] n'ont conservé que l'hypothèse 4 mais leurs résultats sont difficilement exploitables. Plus récemment LAMPE et PLATZMAN [22] avec les hypothèses 1, 3 et 4 ont montré l'effet de l'orientation de $\overrightarrow{H_o}$ sur la forme de raie lorsque l'effet de peau est anormal. Mais seul DYSON a tenu compte de la relaxation en surface, nous allons voir comment.

II.- CALCUL de l'AIMANTATION :

Posons : $\overrightarrow{H_1}(\vec{r}, t) = \overrightarrow{H_1}(\vec{r})\, e^{i\omega t} + \text{complexe conjugué (c.c.)}$

$$\overrightarrow{M}(\vec{r}, t) = \overrightarrow{M}(\vec{r})\, e^{i\omega t} + \text{c.c.}$$

Pour un champ $\overrightarrow{H_1}$ tournant $\overrightarrow{H_1}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[H_1(r),\ i\, H_1(r),\ 0 \right]$

Pour un champ $\overrightarrow{H_1}$ oscillant $\overrightarrow{H_1}(r) = \left[H_1(r),\ 0,\ 0 \right]$

Au premier ordre l'aimantation induite par $\overrightarrow{H_1}$ (aimantation transversale) peut se calculer, comme dans l'appendice B, par la fonction de relaxation à condition de tenir compte du mouvement des électrons par

la probabilité $G_o(\vec{r'}, \vec{r}, t)$ pour qu'un électron observé en $\vec{r}$ au temps $t_o = 0$ soit en $\vec{r'}$ au temps t. $G_o(\vec{r'}, \vec{r}, t)$ est solution de l'équation de diffusion dont on précisera les conditions aux limites.

En négligeant le terme non résonnant on obtient :

III.1 $$\vec{M}(\vec{r}) \sim -i\omega \int_o^\infty dt\, G(t)\, e^{-i\omega t} \int_V dr'\, G_o(\vec{r'}, \vec{r}, t) \left[\vec{s^*}.\vec{H_1}(\vec{r'})\right] \vec{s}$$

avec :

$$\vec{s} = \langle + | \vec{J} | - \rangle \qquad \text{et } \vec{s^*} = \langle - | \vec{J} | + \rangle$$

$|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont les deux états de spin parallèle et antiparallèle à $\vec{H_o}$ $\vec{s} = (1, i, 0)$ donc $\vec{M}(\vec{r})$ est un vecteur tournant à la vitesse angulaire ω

$$\left[\vec{s^*}, \vec{H_1}\right] = \begin{cases} \sqrt{2}\, H_1 & \text{pour un champ } \vec{H_1} \text{ tournant} \\ H_1 & \text{pour un champ } \vec{H_1} \text{ oscillant} \end{cases}$$

En prenant une fonction de relaxation de type Lorentzien :

$$G(t) = X_o \cos \omega_o t . e^{-\frac{t}{t'_2}} \sim \frac{X_o}{2} e^{i\omega_o t} - \frac{t}{t'_2}_e$$

(seule une composante tournante intervient), l'aimantation $\vec{M}(\vec{r})$ vaut :

III.2 $$\vec{M}(\vec{r}) \sim -\frac{1}{2}\, iX_o\omega_o \int_o^\infty d t\, e^{-\left[\frac{1}{t_2} + i(\omega-\omega_o)\right]t} \int_V dr'\, G_o(\vec{r'}, \vec{r}, t) \left[\vec{s^*}.\vec{H_1}(\vec{r'})\right] \vec{s}$$

Il restera à exprimer $G_o(\vec{r'}, \vec{r}, t)$ et $\vec{H_1}(\vec{r'})$ en résolvant l'équation de la diffusion et les équations de MAXWELL, puis à déterminer l'impédance de surface.

III.- CAS des ECHANTILLONS MINCES - RELAXATION en SURFACE

Si le rayon des particules est plus petit que l'épaisseur de peau, $\vec{H_I}$ ne dépend pratiquement plus de $\vec{r}$ et nous pouvons écrire :

$$\vec{M}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\, i\, X_o\, \omega_o \left[\vec{s^*}, \vec{H_1}\right] \vec{s} \int_o^\infty dt e^{-\left[\frac{1}{t'_2} + i\Delta\omega\right]t} \int_V dr'\, G_o(\vec{r'}, \vec{r}, t)$$

Or l'intégrale $\int_V G_o(\vec{r'}, \vec{r}, t)\, dr'$, qui représente la probabilité pour qu'un électron en $\vec{r}$ à $t_o = 0$ soit quelque part dans le volume V de l'échantillon au temps t, est égale à l'unité puisque le nombre total des électrons se conserve.

Néanmoins si nous tenons compte du renversement d'un spin en surface comme d'une disparition du porteur et d'une création d'un porteur de spin opposé, le nombre des électrons de spin donné ne se conserve plus.

$$\left[\int_V G_o(\vec{r'}, \vec{r}, t)\, dr'\right]_{\pm} = P_{\pm}(\vec{r}, t) \text{ avec } P_+ = P_- = P$$

sera la probabilité pour qu'un spin + ou - ait conservé sa valeur + ou - pendant le temps t.

Au bout d'un temps t long par rapport au temps de diffusion du spin à travers le volume V de la particule, la probabilité P ne dépend plus du point de départ $\vec{r}$.

$$P(\vec{r}, t) \sim P(t)$$

Pendant dt, le spin a la probabilité :

$$\frac{I}{2}\,\frac{P}{V}\,S\,\overline{v}\,dt$$

de heurter la surface S. La vitesse moyenne $\overline{v}$ selon Oz des particules se dirigeant vers la surface vaut :

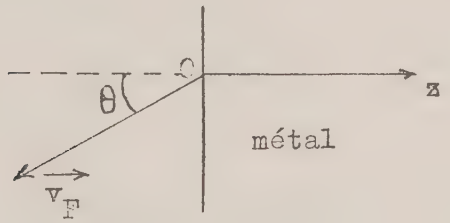


figure 2

$$\overline{v} = \frac{\int_0^{\pi/2} v_F \cos\theta\, 2\pi \sin\theta\, d\theta}{\int_0^{\pi/2} 2\pi \sin\theta\, d\theta} = \frac{v_F}{2}$$

Pendant dt, le spin aura la probabilité :

$$\left|dP\right| = \frac{1}{4}\,\frac{P}{V}\,S\,v_F\,\mathcal{E}\,dt$$

de se renverser à la surface.

Puisque nous considérons ce renversement comme la disparition du spin de valeur initiale donnée, nous pouvons écrire :

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{4}\ \frac{6}{V}\ v_F\ \mathcal{E}\ P$$

$$P = P_o\ e^{-\frac{t}{t_s}} = e^{-\frac{t}{t_s}}$$

avec :

III.3 $$t_s = \frac{4\ V}{S\,\mathcal{E}\,v_F}$$ temps de relaxation en surface

$$\int_V dr'\ G_o\ (\vec{r'}, \vec{r}, t) = e^{-\frac{t}{t_s}}$$

En posant :

$$\frac{1}{t_2} = \frac{1}{t'_2} + \frac{1}{t_s}$$

nous obtenons :

$$\vec{M}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\ X_o\ \omega_o t_2\ \frac{\Delta\omega t_2 + 1}{(\Delta\omega t_2)^2 + 1}\ \left[\vec{s}\wedge \vec{H_1}\right].\vec{s}$$

$$X = X' - i\,X'' = \frac{M_x(\vec{r})}{H_{1x}}$$

Pour un champ oscillant

$$X' = -\frac{1}{2} X_o\ \omega_o\ t_2\ \frac{\Delta\omega t_2}{1+(\Delta\omega t_2)^2}$$

$$X'' = \frac{1}{2}\ X_o\ \omega_o\ t_2\ \frac{1}{1+(\Delta\omega t_2)^2}$$

Dans ce cas, toute l'énergie qui pénètre dans l'échantillon n'est pas perdue car la plus grande partie en ressort. Le flux du vecteur de Poynting à travers la surface entourant un volume unité est proportionnel à :

$$i\ \frac{4\pi}{c^2}\ \left|H_1^2\right|\ \omega\ (I + X)$$

Le signal d'absorption est bien proportionnel à X" et celui de dispersion à X'. Il faut encore signaler que dans les très petites particules (centaine d'angstroems) les chocs en surface deviennent plus nombreux que les chocs sur les ions [23] et que la structure discontinue des niveaux d'énergie bloque le mécanisme de relaxation [I3].

Les échantillons épais se comportent tout autrement, d'où l'intêrêt des fines particules pour interpréter aisément les signaux recueillis. Dans l'appendice C, nous traiterons en particulier le cas simple des temps de relaxation courts devant le temps de diffusion à travers la peau. L'aimantation reste proportionnelle à $\overrightarrow{H_1}$ et X' et X" sont simplement mélangés par l'impédance de surface pour donner les signaux d'absorption et de dispersion.

CHAPITRE IV

CHAMPS HYPERFREQUENCE INTENSES

I.- APPLICATION aux METAUX de la THEORIE de BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (27) :

Dans leur étude de la relaxation dans les métaux alcalins, PINES et SLICHTER ont montré en particulier la petitesse des temps de corrélation et la faiblesse des intéractions spin-spin.
En s'appuyant sur ce travail, il semble possible de justifier les équations de Bloch pour les métaux alcalins de la même façon que B.P.P. les ont justifiées pour les liquides.

a) t_1 existe et ne dépend pas de l'amplitude de $\overrightarrow{H_I}$ si

$$\gamma H_I \tau_c \ll 1$$

soit : $$\left.\frac{d\Delta N(t)}{dt}\right|_{s.r} = \frac{\Delta N_o - \Delta N(t)}{t_1}$$

$\Delta N(t)$: différence de population des deux niveaux

ΔN_o : différence de population à l'équilibre.

b) les transitions induites par $\overrightarrow{H_I}$ se calculent par perturbation en admettant $g(\Delta\omega)$ comme répartition des niveaux. On néglige l'influence de $\overrightarrow{H_I}$ sur l'énergie d'intéraction des spins entre eux.

$$\left.\frac{d\Delta N(t)}{dt}\right|_{H_I} = -\gamma^2 H_1^2 \pi g(\Delta\omega) \Delta N(t)$$

c) en ajoutant l'effet de $\overrightarrow{H_I}$ à celui du réseau, on obtient l'équation d'évolution des populations :

$$\frac{d\Delta N(t)}{dt} = -\gamma^2 H_1^2 \pi g(\Delta\omega) \Delta N(t) + \frac{\Delta N_o - \Delta N(t)}{t_1}$$

et en admettant que la susceptibilité complexe soit proportionnelle à ΔN (t) on trouve en régime permanent :

IV.I $$X' = \frac{1}{2}\omega_o \, X_o \, \Pi \, \frac{g'(\Delta\omega)}{1+\gamma^2 H_1^2 \, t \Pi_1 g(\Delta\omega)}$$

$$X'' = \frac{1}{2}\omega_o \, X_o \, \frac{\Pi g(\Delta\omega)}{1+\gamma^2 H_1^2 \, t_1 \Pi g(\Delta\omega)}$$

On peut alors préciser que $\overrightarrow{H_I}$ est faible si $\gamma^2 H_1^2 \, t_1 \Pi g(\Delta\omega) \ll 1$

d) Enfin dans le cas d'une raie lorentzienne (fortement probable lorsqu'il y a rétrécissement par le mouvement), les expressions IV 1 s'écrivent :

II.2 $$X' = -\frac{1}{2}\omega_o \, X_o \, t_2 \, \frac{\Delta\omega \, t_2}{1+(\Delta\omega t_2)^2+\gamma^2 H_1^2 \, t_1 t_2}$$

$$X'' = \frac{1}{2}\omega_o \, X_o \, t_2 \, \frac{1}{1+(\Delta\omega t_2)^2+\gamma^2 H_1^2 \, t_1 t_2}$$

ce qui équivant à résoudre en régime permanent les équations de Bloch que nous mettrons sous la forme vectorielle :

IV.3 $$\frac{d\overrightarrow{M}}{dt} = \gamma \overrightarrow{M} \wedge (\overrightarrow{H_o} + \overrightarrow{H_1}) - \left\{\frac{1}{t}\right\} (\overrightarrow{M} - \overrightarrow{M_o})$$

le tenseur $\left\{\frac{1}{t}\right\}$ s'écrivant :

$$\left\{\frac{1}{t}\right\} = \begin{bmatrix} \frac{1}{t_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{t_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{t_1} \end{bmatrix}$$

X'' s'obtient aussi à partir du bilan, par unité de temps, de l'énergie reçue du champ hyperfréquence par le système de spins et de l'énergie cédée par les spins au réseau.

$$\frac{1}{2}\ X''\ \omega\ (2\ H_1^2\ ) = \frac{1}{2}\ \chi\ \omega\ \frac{\Delta N_o - \Delta N}{t_1} = H_o\ \frac{M_z - M_o}{t_1}$$

et on retrouve la valeur précédente IV 2.

Cette expression de X" restera valable à la résonance pour un important couplage entre les spins, mais les autres résultats ne seront plus vérifiés. REDFIELD (31, 32) et PROVOTOROV (33, 34, 35) ont cherché à tenir compte de l'influence de $\overrightarrow{H_1}$ sur le couplage entre des spins lorsqu'ils sont localisés. Afin d'expliquer nos résultats expérimentaux sur les électrons non localisés des métaux, nous essaierons de voir s'il est possible de leur adapter ces théories.

II.- EFFET D'INHOMOGENEITE.

Décrivons une homogénéité du champ de résonance $\overrightarrow{H_o}$ par une distribution

$$\Psi(H_o - H_o^o) = \Psi(\Delta H_o) \qquad \gamma H_o^o = \omega_o$$

En admettant pour chaque particule une raie lorentzienne satisfaisant aux équations de Bloch (IV.2) nous obtenons :

$$X'' \sim \frac{1}{2}\ \omega_o\ \ X_o\ \pi\ \frac{t_2^x}{t_2}\ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{t_2^x/\pi}{1 + \gamma^2\ t_2^{x2}\ (H - H_o^o - \Delta H_o)^2}\ \Psi(\Delta H_o)\, d(\Delta H_o)$$

$$\text{avec}\quad t_2^x = \frac{t_2}{\sqrt{1 + \gamma^2 t_2 t_1\ H_1^2}}$$

Par exemple, si $\Psi(\Delta H_o)$ est aussi une fonction de Lorentz de demi-largeur à mi-hauteur $\frac{1}{\gamma t_2}$, l'intégrale, convolution de deux fonctions de Lorentz est encore une fonction de Lorentz de demi-largeur à mi-hauteur :

IV.4 $$\frac{1}{\gamma\ t_2^x} = \frac{1}{\gamma\ t_2} + \frac{1}{\gamma\ t_2 x}$$

IV.5 $$X'' = \frac{1}{2}\ \omega_o\ \ X_o\ \frac{t_2^x}{t_2}\ \ \frac{t_2^{\ x}}{1 + t_2^{x2}\ \Delta\omega^2}$$

son amplitude au centre est obtenue en faisant $\Delta\omega = 0$

IV.6 $$X''(\omega_o) = \frac{1}{2}\omega_o X_o \frac{t_2^{\times} t_2^{*}}{t_2} = \frac{\omega_o X_o}{2\sqrt{1+\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2}} \frac{t_2 t_2^{+}}{t_2^{+}\sqrt{1+\gamma^2 t_1 t_2 H_1^2 + t_2}}$$

Connaissant la largeur de raie en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible, on peut en déduire t_1, t_2 et t_2^+

III.- PARTICULARITES des METAUX

Les résultats précédents peuvent être appliqués aux métaux dans les deux cas simples suivants :

a) les particules sont petites par rapport à l'épaisseur de peau et le champ $\overrightarrow{H_1}$ y est constant.

b) les particules sont épaisses mais les temps de relaxation sont courts par rapport au temps t_D de diffusion des particules dans la peau.

$$t_D = \frac{3\delta^2 p}{2 v_F \Lambda}$$

de sorte qu'entre deux renversements de leur spin, les électrons évoluent dans un champ $\overrightarrow{H_1}$ constant. En tout point du métal, l'aimantation ne dépend que du champ $\overrightarrow{H_1}$ qui y règne. Le signal détecté étant donné par l'aimantation en surface, tout se passera comme si seuls les électrons de surface contribuaient à la résonance. X' et X'' seront mélangés par l'impédance de surface mais il sera possible de les observer séparément par une méthode appropriée de déphasage.

Dans les autres cas il ne suffit pas de remplacer $g(\Delta\omega)$ et $g'(\Delta\omega)$ par leurs valeurs obtenues à partir de X' et X'' en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible. Il faut tenir compte dans les équations de Bloch IV.3 d'un terme supplémentaire dû à la diffusion :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H}_1 + \vec{H}_0) - \left\{\frac{1}{t}\right\}(\vec{M} - \vec{M}_0) + D_0 (\text{Laplacien vectoriel } \vec{M})$$

AZBEL, GERASIMENKO et LIFSHITZ [21] ont montré qu'il était alors difficile de saturer la raie d'absorption.

D E U X I E M E P A R T I E

RESULTATS EXPERIMENTAUX

C H A P I T R E V

SPECTROMETRES- ETALONNAGES

I.- SPECTROMETRES

A) En champ $\overrightarrow{H_0}$ faible (I00 Oersteds)

Il s'agit d'un spectromètre complet Alpha scientific disposant d'un électroaimant avec son alimentation et son balayage lent, d'un oscillateur autodyne fonctionnant à 280 Mhz et d'un système de modulation détection en phase à I00 Khz. Il permet d'observer avec une bonne sensibilité les signaux d'absorption en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible.

B) En champ $\overrightarrow{H_0}$ fort (3300 Oersted)

Le champ magnétique directeur $\overrightarrow{H_0}$ est produit par un électroaimant Varian dont l'alimentation possède de nombreuses vitesses de balayage lent. Ce même électroaimant sera utilisé avec les deux spectromètres suivants :

I°/ A faible champ $\overrightarrow{H_1}$

Ce spectromètre [37] à réflexion et coupleur directif, utilise un klystron de faible puissance du type 2 K.25. Sa fréquence d'oscillation (9200 Mhz) est asservie sur la cavité du spectromètre par un stabilisateur automatique. On observe uniquement le signal d'absorption. Il peut être doté d'une cavité Varian à température variable

parcourue par un courant d'azote gazeux d'abord refroidi à la température de l'azote liquide, puis réchauffé à la température désirée.

2°/ A fort champ $\overrightarrow{H_1}$ (figure 3) [36, 37]

Un klystron de type V.63 (puissance maximale 5 Watts) permet d'obtenir au centre de la cavité excitée sur le mode TE_{011} un champ hyperfréquence axial dont la demi-amplitude peut aller jusqu'à I,3 Oersted (règlable par l'atténuateur étalonné).

L'onde réfléchie par la cavité est prélevée par un coupleur directif, puis mélangée dans un té à une onde de phase variable et de grande amplitude prélevée à la sortie du klystron par un second coupleur. Cela permet de détecter de façon à la fois linéaire et sélective les signaux d'absorption et de dispersion.

Modulés en B.F. ou en H.F. par le champ directeur, ces signaux peuvent, après détection, être observés à l'oscilloscope ou enregistrés après détection en phase [38]. La modulation H.F. (0,1 Mhz à 3 Mhz) fonctionne avec un récepteur superhétérodyne de bonne sensibilité qui permet en outre d'étudier les différents harmoniques de ces signaux.

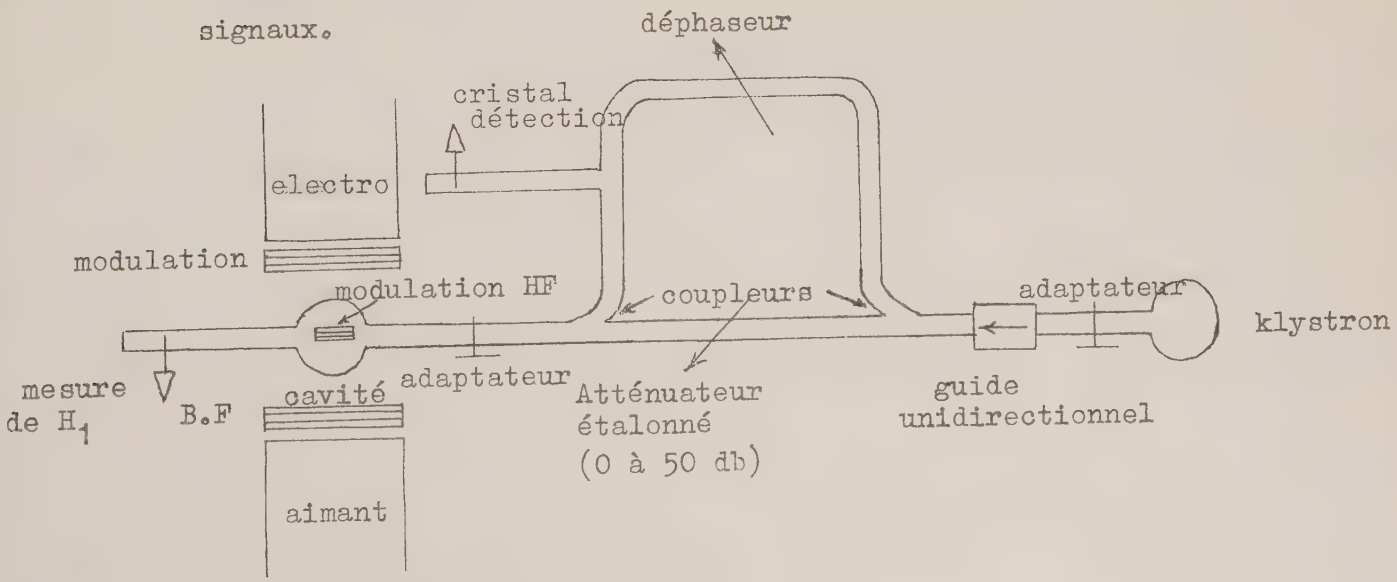


figure 3

II.- ETALONNAGES

A) Etalonnage de la modulation lente de $\overrightarrow{H_o}$

En différents passages de la modulation, on déduit l'amplitude du champ $\overrightarrow{H_o}$ de la fréquence de résonance nucléaire des protons de l'eau dopée au nitrate de fer. Cette résonance est détectée par un oscillateur autodyne dont on mesure la fréquence au compteur électronique.

B) Mesure du champ hyperfréquence

Cette mesure primordiale pour les expériences de saturation se fait sur le spectromètre à fort champ $\overrightarrow{H_1}$ après détection de l'onde transmise par la cavité, grâce à un milliampèremètre étalonné. On procède à cet étalonnage en deux étapes :

I°/ Dans une expérience de résonance rotatoire [36], la mesure exacte de $\overrightarrow{H_1}$ se réduit à celle de la fréquence de résonance $\nu = \frac{\gamma H_1}{2\pi}$
Puis on détermine la valeur du produit $t_1\ t_2$ d'un échantillon de D.P.P.H. fin dont l'amplitude Y du signal d'absorption suit à la résonance la relation (d'après IV.2) :

$$\frac{H_1}{Y} \quad \frac{\cdot}{\cdot} \left[1 + \gamma^2 t_1\ t_2\ H_1^2\right]$$

Le rapport $\frac{H_1}{Y}$ varie linéairement avec H_1^2, le coefficient étant déterminé par l'ordonnée à l'origine.

2°/ Pour procéder à un nouvel étalonnage du milliampèremètre, il suffira, connaissant $t_1\ t_2$ et l'amplitude relative de $\overrightarrow{H_1}$ lue sur l'atténuateur de tracer $\frac{H_1 \text{ relatif}}{Y}$ en fonction de H_1^2 relatif.

On pourra alors remplacer le D.P.P.H. par un échantillon quelconque, en supposant qu'il perturbe la cavité de façon identique. Cette hypothèse est peu justifiée dans le cas d'échantillons métalliques épais.

C H A P I T R E VI

PREPARATION de MICROPARTICULES de METAUX ALCALINS

Les raies de résonance des électrons de conduction des métaux sont dissymétriques pour des particules de taille supérieure à l'épaisseur de peau. Cela rend d'autant plus difficile l'interprétation des expériences de saturation que la théorie de DYSON sur la forme de ces raies n'est plus justifiée. En outre, l'échantillon perturbe la cavité lorsqu'il est placé en son centre; le champ hyperfréquence diminue et devient difficilement mesurable.

Le signal de résonance se symétrise quand la taille des particules est inférieure à l'épaisseur de peau. Pour cela, il suffit de travailler sur des microparticules ou avec un champ oscillant de fréquence pas trop élevée. Pour utiliser le spectromètre hyperfréquence fonctionnant à 9200 Mégacycles, nous avons opté pour la première solution.

Obtenir des microparticules de métaux alcalins de bonne pureté est un problème qui préoccupe encore de nombreux spécialistes (47). Dans le commerce, aucun des échantillons qui nous ont été proposés ne contenait de particules de diamètre moyen inférieur à 10 microns.

Il faut partir d'échantillons métalliques suffisamment purs et les disperser en essayant de ne pas trop les souiller, sans trop espérer pouvoir les purifier en cours de manipulation. Les techniques de purification, assez diverses, sont fort délicates. La meilleure méthode consiste même certainement à fabriquer proprement le métal

à partir de substances pures.

Néanmoins, la plupart du temps, il nous a suffi, pour ces essais de dispersion, d'utiliser des métaux de pureté industrielle (en particulier du sodium). Nous disposons de sodium à 98,6 % et à 99,98 % ainsi que de lithium de pureté semblable et de potassium. Dans le sodium, les principales impuretés sont le potassium et le calcium, ainsi que le magnésium et le fer.

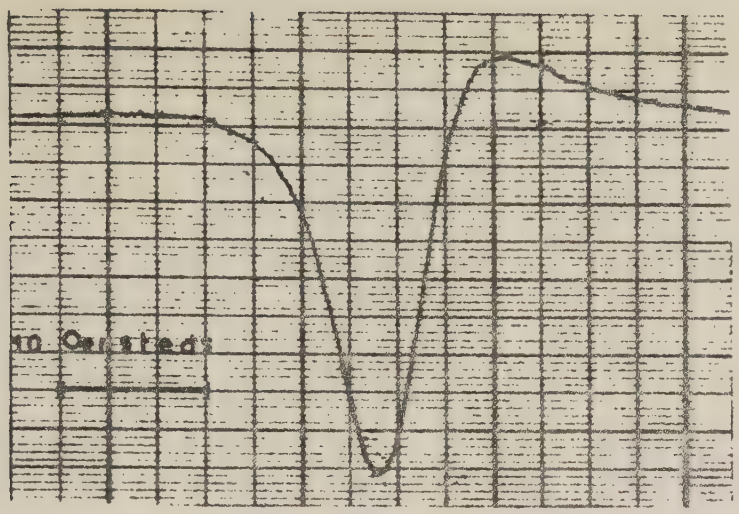
Ces métaux sont conditionnés dans de l'huile minérale dont il faudra souvent chercher à nous débarrasser en les lavant dans un hydrocarbure ou du benzène. En outre, ils se recouvrent volontiers d'une couche d'oxyde.

Pour les manipuler, il faut prendre d'assez nombreuses précautions pour leur éviter essentiellement le contact de l'eau et celui de l'oxygène. La verrerie, que nous avons utilisée, n'est pas à conseiller à chaud et est à remplacer par un appareillage métallique (cuivre ou plutôt nickel).

II.- FRACTIONNEMENT par AGITATION

Deux procédés usuels ont la faveur de beaucoup d'expérimentateurs. Ils diffèrent uniquement par la source vibrante : un agitateur mécanique ou à ultrasons.

La sonde agite l'huile minérale contenant le métal alcalin fondu. Les densités de l'huile et du métal doivent être sensiblement voisines pour permettre une dispersion plus complète et plus stable. On prévient l'agglomération du métal pendant son refroidissement en poursuivant l'agitation et en ajoutant même un agent émulsionnant comme l'acide oléique à faible pourcentage. Des précautions de sèchage et d'atmosphère inerte sont évidemment requises.



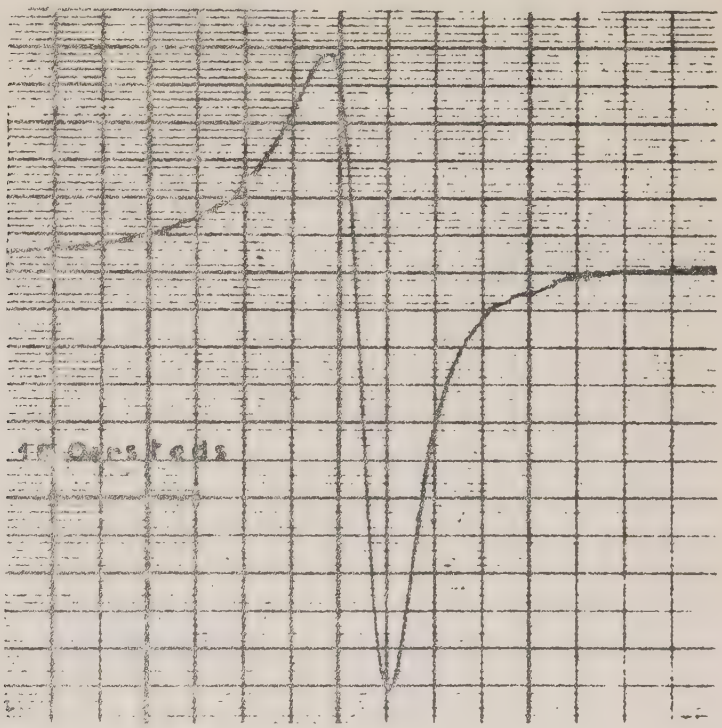
dispersion commerciale

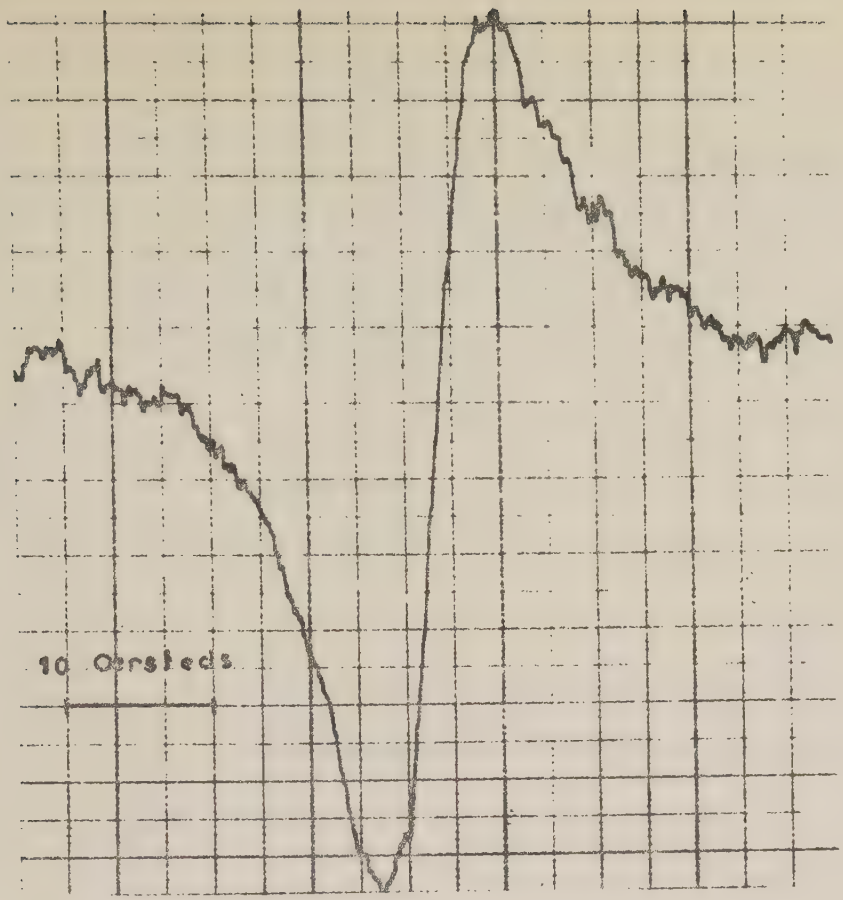
de sodium

fig 4 dérivées d'absorption à 9200 Mhz T=20° C $H_1 \sim 0$

dispersion commerciale

de lithium





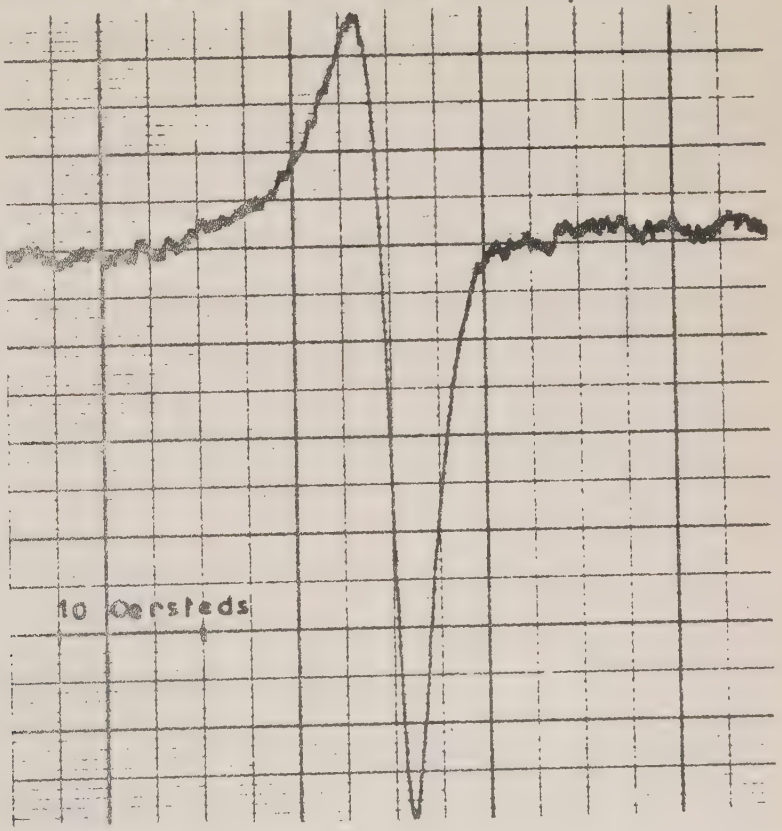
dispersion commerciale

de sodium

fig 5 dérivées d'absorption à 280 Mhz T= 20°C $H_1 \nu 0$

dispersion commerciale

de lithium



Enfin l'agitation doit être puissante pour obtenir des particules de petit diamètre; Cependant, il est très difficile de descendre en dessous d'une dizaine de microns. Par centrifugation très rapide, on arrive à séparer les particules de plus petite taille.

Les dimensions des particules demeurent trop élevées et la dispersion des diamètres et des formes est grande. Une agitation intensive crèe des défauts de structure dans le métal. On doit signaler que des radicaux libres peuvent se former entre l'huile et le métal, dont la résonance trouble notamment celle de ce dernier à très basse température. Les dispersions doivent être conservées à l'abri de l'air et de l'humidité.

Connaissant les résultats peu satisfaisants de cette technique courante, nous nous sommes limités à l'étude de dispersions commerciales de lithium et de sodium où les diamètres moyens sont 60 et 10 microns. Les raies de résonance observées sont effectivement dissymétriques à 9.200 Mhz mais celle du sodium devient presque symétrique à 280 Mhz (fig. 4 et 5). Enfin sous l'effet d'un champ hyperfréquence de quelque intensité, l'échantillon s'échauffe, la paraffine fond et la dispersion n'est plus stable.

Demi-largeur moyenne des raies d'absorption à mi-hauteur :

lithium : 3,5 à 5 Oersteds
sodium : environ 7 Oersteds

III.- UTILISATION de l'AMMONIAC LIQUIDE :

Le Laboratoire dispose d'un appareillage permettant de réaliser des solutions de métal alcalin dans l'ammoniac liquide[39].

Nous avons pensé à utiliser les solutions obtenues comme intermédiaire dans la fabrication des microparticules.

On admet à présent que le métal alcalin s'y dissocie en cation et en électron. Il est aisé d'observer les raies de résonance extrêmement fines de ces solutions mais dont la structure n'a évidemment rien de métallique.

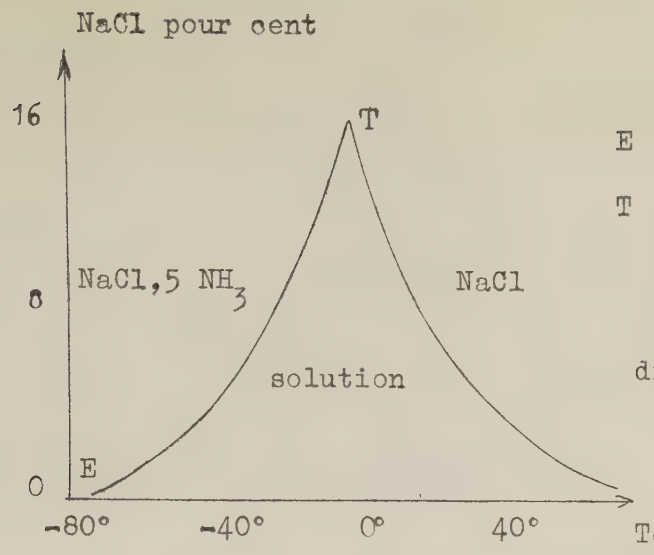
La pureté de l'ammoniac et celle du sodium conditionnent la stabilité de la solution.

I°/ Nous avons repris une technique utilisée par LEVY (3) qui précipite des petites particules de sodium métallique dans l'ammoniac liquide par refroidissement de la solution. On remarque effectivement l'évolution de la raie durant ce refroidissement.

Il n'est pas évident que le sodium devienne entièrement métallique. D'autre part, le signal diminue considérablement, ce qui limite beaucoup l'intêrêt que nous pourrons porter à cette technique, d'autant plus qu'elle implique de toujours travailler à basse température.

2°/ Les expériences que nous avons entreprises ensuite ont consisté à obtenir une solution de sodium dans l'ammoniac à l'intérieur d'un tube contenant du verre pulvérisé, puis à laisser s'évaporer le gaz. Le sodium se dépose alors sur toutes les surfaces de verre. Mais il est difficile d'éviter un dépôt de métal sur la paroi interne du tube qui protège le sodium intérieur du champ hyperfréquence. Nous n'avons pas observé de signal par cette méthode.

3°/ Une technique originale nous a donné de meilleurs résultats. Il s'agit de dissoudre à la fois du sodium et du chlorure de sodium dans l'ammoniac liquide et de laisser s'évaporer ce dernier. Il faut prendre garde à bien déshydrater le sel avant de le mettre en contact avec le sodium.



E : NaCl, NH_3 $\rightleftharpoons$ NH_3+solution

T : NaCl NH_3 $\rightleftharpoons$ NaCl+solution

figure 6

dissolution de NaCl dans NH_3 (46)

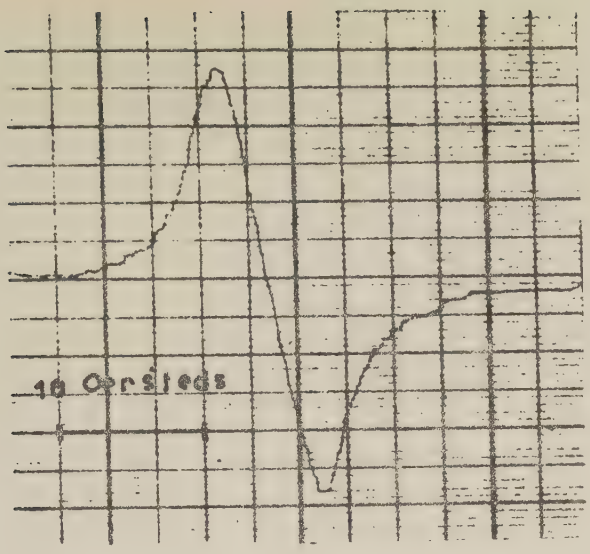
NaCl se dissout difficilement dans l'ammoniac.

Les signaux de résonance que nous avons recueillis sont parmi les plus importants, mais il est délicat d'interpréter leur origine comme étant purement métallique. Rien ne permet d'affirmer que pendant l'évaporation les atomes de sodium se sont regroupés en microparticules métalliques. En résonance nucléaire, on pourrait voir s'il existe un déplacement de la fréquence de résonance, caractéristique d'une structure métallique (effet Knight).

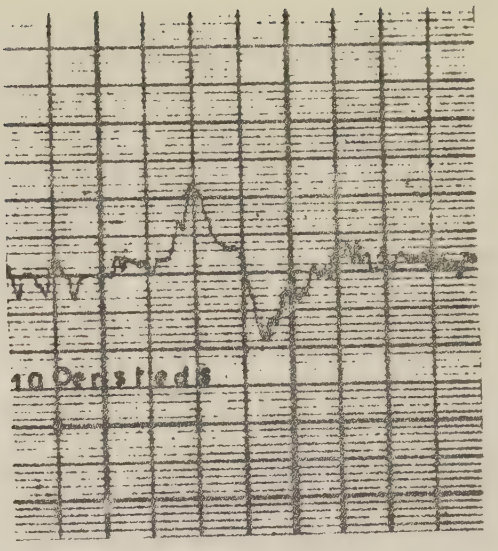
Demi-largeur moyenne des raies :7,5 Oersteds

III.- METHODE de DIFFUSION

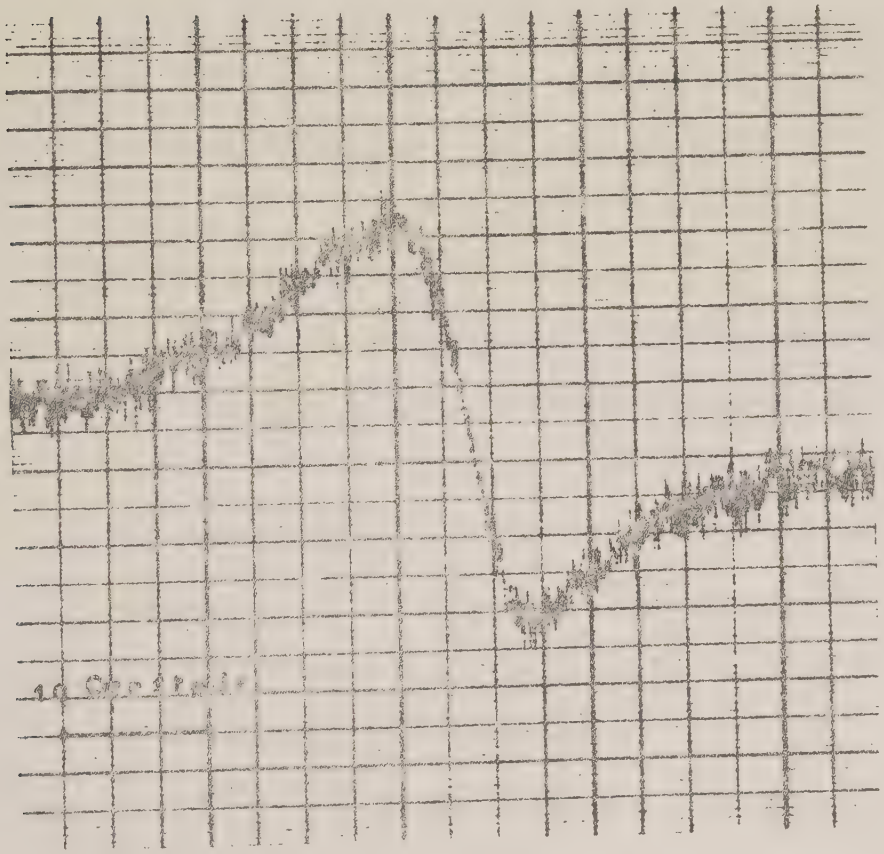
Nous avons essayé d'utiliser des méthodes de diffusion qui servent couramment à introduire des impuretés dans les semiconducteurs. Ici nous avons cherché à doper en sodium du chlorure de sodium monocristallin acheté dans le commerce en parallélipipèdes de section carrée de I,5 mm de côté et de 2 cm de longueur. Nous les disposons dans un tube en quartz de section à peine supérieure à celle du cristal. Dans le même tube, à quelques centimètres, se trouve le sodium. L'ensemble est placé dans un four où un gradient de température permet de chauffer préférentiellement le cristal ou le métal.



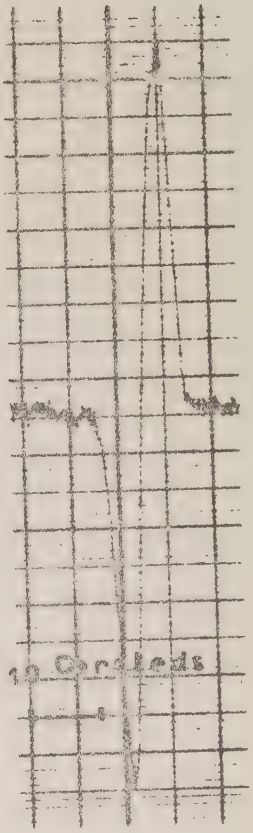
diffusion dans NaCl



précipitation dans NH_3 liquide



dissolution dans NaCl



aérosol dans de la vaseline

Fig 7

dérivées d'absorption du sodium à 9200 Mhz $H_1 \sim 0$

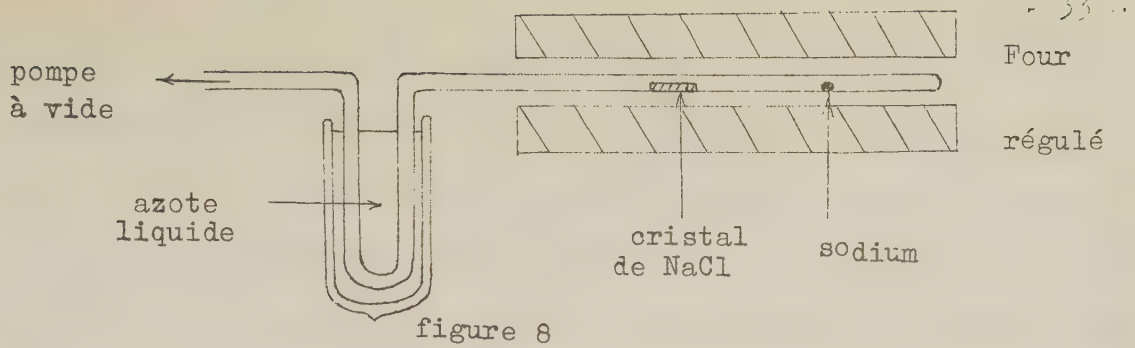


figure 8

On peut entraîner la vapeur métallique par un courant d'argon desséché qui entre du côté du métal, l'autre extrémité étant reliée à une pompe à vide. Ou bien on ferme le tube du côté métal et l'on pompe de l'autre, ou même on scelle le tube après avoir fait le vide à chaud. Cette dernière possibilité nous a paru être la meilleure.

Plusieurs températures de chauffe, entre 200° C et 700°C pendant des intervalles de temps allant de l'heure à 3 jours ont été mises à l'essai. Il est bien connu que la vitesse de diffusion augmente toujours considérablement avec la température.

Nous avons enregistré des signaux qui après un jour de cuisson à 600° C étaient semblables à ceux enregistrés au bout d'une heure et demie de traitement. Ils disparaissent en moyenne le jour suivant, que les cristaux viennent d'être recuits ou non.

Là encore, l'origine des signaux de résonance est discutable car il faudrait vérifier qu'ils proviennent bien de regroupements de sodium métallique. Il est probable qu'il se trouve à l'intérieur du cristal des défauts de réseau que viendront occuper des atomes de sodium plus ou moins isolés.

La 1/2 largeur des raies enregistrées est de l'ordre de 5 à 6 Oersteds.

IV.- METHODE D'AEROSOLS

GEN et PETINOV [12] utilisant une technique d'aérosols mise au point par GEN, ZISKIN et PETROV [48] sur l'aluminium

ont obtenu des particules sphériques de diamètres peu dispersés autour d'une valeur moyenne pouvant être très faible.

Un aérosol de métal alcalin, entraîné par un courant de gaz inerte passe dans un filtre adéquat ou dans de l'huile minérale. La taille des particules, mesurée au microscope électronique, dépend essentiellement de la pression, de la nature du gaz ainsi que de sa vitesse. L'opération est délicate et nous n'avons fait que procéder à plusieurs essais sur du sodium entraîné par de l'argon à la pression atmosphérique.

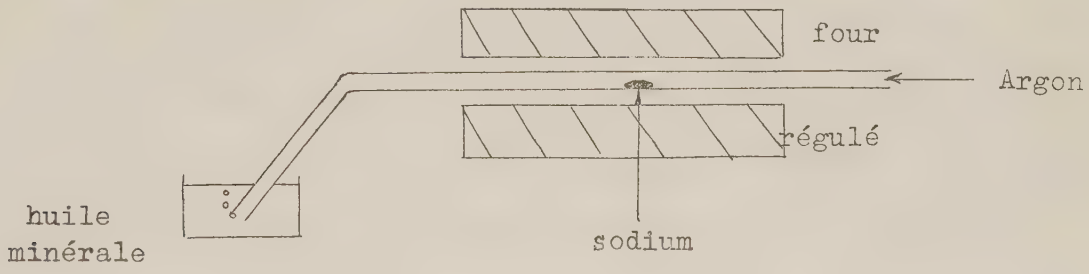


figure 9

En faisant barbotter la vapeur de sodium dans de l'huile de vaseline, nous avons pu enregistrer un signal de résonance qui devenait rapidement dissymétrique. La suspension n'était donc pas stable et on pouvait remarquer des amas de sodium à la surface de la vaseline.

En remplaçant la vaseline par de la paraffine fondue que nous laissions refroidir, nous n'avons pas recueilli de signal. Cela provenait du caractère encore hygroscopique de la paraffine utilisée ou de l'instabilité de la dispersion pendant le refroidissement.

Cette méthode nous a paru être la plus remarquable, même si elle nécessite la mise en oeuvre de moyens dont nous ne disposons pas actuellement.

V.- IRRADIATION aux NEUTRONS THERMIQUES d'un CRISTAL de FLUORURE de LITHIUM .

Cet autre procédé, techniquement élaboré permet d'avoir de très petites particules de lithium extrêmement pur (43, 44). Sous l'impact de neutrons thermiques, les noyaux de ^{6}Li (qui constituent 7,5 % du lithium naturel) sont sujet à la réaction nucléaire.

$$^{6}Li + n \longrightarrow {}^{4}H_{e} + {}^{3}H$$

la particule α recevant une énergie de 2,1 Mev. et le tritium de 2,7 Mev. qu'ils dissipent en ionisant puis en déplaçant les atomes. Bien que leur libre parcours moyen soit $\frac{1}{100}$ mm, les défauts sont créés de façon homogène car le libre parcours moyen des neutrons thermiques (2,5 mm) est plus long que l'épaisseur des plaquettes utilisées (0,5 mm à 1 mm).

L'étude aux rayons X des cristaux de fluorure de lithium fortement irradiés aux neutrons a montré qu'il se produisait, outre les défauts ponctuels, deux types essentiels de groupements d'atomes de lithium :

- des plaquettes formées d'un ou deux plans atomiques parallèles aux plans (1, 0, 0) dont les dimensions latérales sont de l'ordre de quelques dizaines d'angstroems.

- des globules de structure bien définie (soit cubique centré, soit cubique faces centrées).

L'état du lithium dépend essentiellement des conditions d'irradiation (dose et température) et du traitement thermique qui l'a suivi. On a aussi montré que ce lithium protégé de l'oxydation était remarqueblement pur. Trois groupes de chercheurs français

collaborent à l'étude de ces défauts : l'un à la Faculté des Sciences d'ORSAY (A. GUINIER, M. LAMBERT et coll.) l'autre au Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY (P. BERGE, P. PERIO, M. TOURNARIE et coll.) etle troisième à la Faculté des Sciences de Paris (H. CURIEN & Coll.)

Nous disposons de différents cristaux irradiés, sur lesquels nous n'avons jamais observé qu'une seule raie de résonance, parfaitement symétrique (dans le spectromètre à 9200 Mhz) dont la largeur varie légèrement autour de l'Oersted. Nous avons chauffé jusqu'à la température de 600°C pendant une heure ou plus plusieurs échantillons en dégazant sous un vide d'environ 10^{-5} à 10^{-6} mm de mercure pour éviter toute oxydation du lithium. Un tel traitement thermique a surtout pour but de regrouper des défauts et il transforme aussi le lithium cubique faces centrées en cubique centré. Dans cette transformation, la densité du lithium augmente très légèrement ainsi que la vitesse de Fermi. Le temps de relaxation diminuerait si l'effet du regroupement des défauts n'était pas prédominant.

CHAPITRE VII

DISPERSION de SODIUM et de LITHIUM en GROSSES PARTICULES

Les raies de résonance de ces dispersions sont larges et dissymétriques à 9.200 Mhz. Pour les particules de sodium dont le diamètre moyen voisine 10 μ , le signal devient pratiquement symétrique à 280 Mhz. Effectivement, l'épaisseur de peau passe du micron dans le premier cas à environ 6 μ dans le second. Les particules ne sont pas très épaisses et il est tout juste possible de faire avec DYSON (I9) cette approximation.

Il reste à savoir si le temps de relaxation est grand ou petit devant celui de diffusion de l'électron dans la peau (t_D). Si $t_2 \ll t_D$, le signal d'absorption et celui de dispersion, sont uniquement composés du mélange d'un signal symétrique et d'un autre, antisymétrique (voir Appendice C).

Exemple : $X = X' - i X'' \div \left[\frac{1-\Delta\omega t_2}{1+(\Delta\omega t_2)^2} - i \frac{1+\Delta\omega t_2}{1+(\Delta\omega t_2)^2}\right]$

Leur forme est identique, ce qui est en accord avec les relations de Kramers-Kronig. Le signal de dispersion est en quadrature avec l'absorption. En déphasant de $\pi/4$ et $3\pi/4$ on compose des signaux rigoureusement symétrique et antisymétrique qui ont la forme observée usuellement dans les substances non métalliques. En admettant que cette simple méthode de déphasage soit encore justifiée avec $\overrightarrow{H_1}$ grand, on pourrait assez aisément étudier l'effet de la saturation.

Nous avons bien remarqué qu'un déphasage approprié pouvait rendre le signal exactement symétrique ou antisymétrique, mais

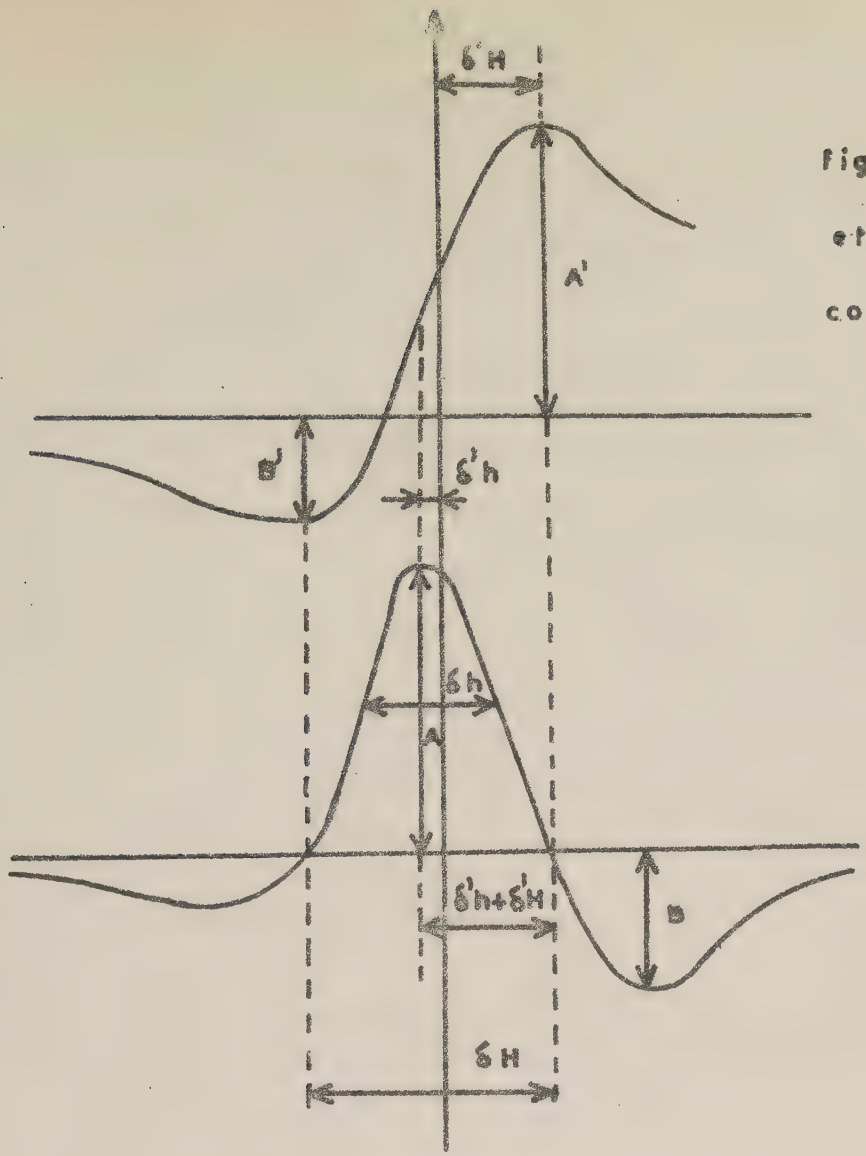


fig 10 allure générale et paramètres de la courbe d'absorption et de sa dérivée

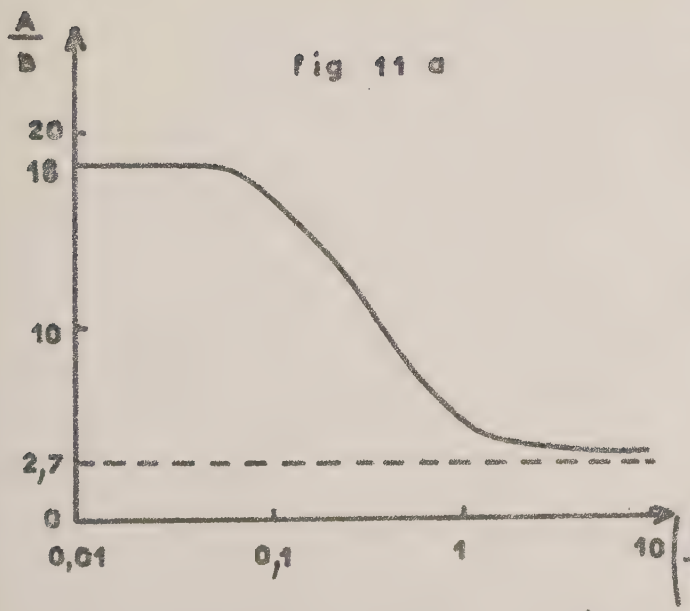


fig 11 a

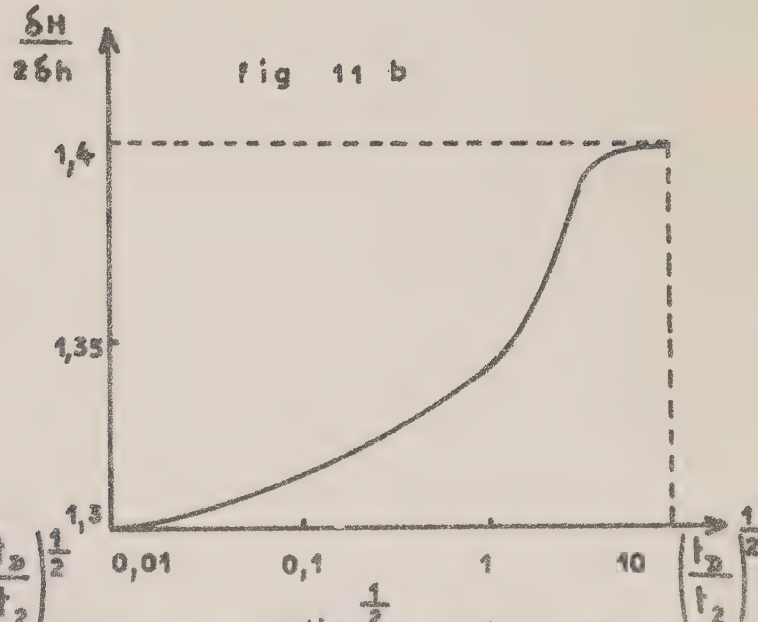


fig 11 b

variations de A/B et de $\frac{\delta H}{2\delta h}$ en fonction de $\left(\frac{I_D}{I_2}\right)^{\frac{1}{2}}$ d'après les résultats de Feher et Kip[2]

cela n'a rien de caractéristique. Il est possible de préciser nos mesures de phase, en ajoutant comme référence à côté de l'échantillon, de l'argile dopé avec du chlorure de manganèse. On obtient six raies supplémentaires distantes de 95 gauss situées de part et d'autre de la raie métallique.

Pour les échantillons métalliques épais, FEHER et KIP [2] ont représenté graphiquement les variations théoriques de plusieurs paramètres des dérivées de raies (fig.IO) en fonction du rapport $\left(\frac{t_D}{t_2}\right)^{I/2}$. Ce rapport peut varier avec la température. En mesurant les rapports $\frac{A}{B}$ et $\frac{\delta H}{2\delta h}$ nous essaierons de vérifier la théorie et d'en tirer un ordre de grandeur t_D, t_2 et t_T (temps mis par un électron pour diffuser à travers l'épaisseur z_o de l'échantillon). Nous avons choisi le rapport $\frac{\delta H}{2\delta h}$ car, bien qu'il ne varie guère, il est défini sans ambiguité (voir figure II b).

T (°K)	A/B	δh (Oe)	δH (Oe)	δH/2δh	δh'+δH' (Oe)
77	4,5	2,9	5,3	0,90	2,4
I06	5,I	3,I5	6,3	I,00	2,6
I33	5,5	3,8	7,9	I,05	3,I
I7I	6,I	4,4	I0,2	I,I5	3,8
200	6,4	5	II,2	I,I5	4,2
225	6,6	5,7	I3,3	I,20	4,7
25I	6,7	6	I5,2	I,25	5,0
285	5,6	6,4	I6	I,27	5,4
3I7	5,3	6,8	I7	I,25	5,7
340	5,2	7,3	I7,5	I,20	6,0

Sodium : variations des paramètres avec la température.

T A B L E A U N° 2

Pour le sodium, lorsque la température varie entre 77°K et 340° K, A/B est compris entre 4,5 et 6,7 et $\frac{\delta_H}{2\delta_h}$ entre 0,9 et I,3. La faiblesse de ce dernier rapport à basse température (jusqu'à 200°K) rend plausible l'hypothèse d'un effet de peau anormal. A plus haute température, on déduit de A/B que $\frac{t_D}{t_2}$ varie entre 0,1 et 0,4, c'est à dire approximativement comme T^3 (fig.I2)

$$\frac{t_D}{t_2} = \frac{3\,\delta_F^2}{2\,v_F^2\,\tau_r t_2} \propto \frac{1}{\tau_r^3} \propto T^3 \text{ à haute température}$$

Or $t_T = t_D \frac{z_0^2}{\delta^2} \sim 100\, t_D$ donc $10 < \frac{t_T}{t_2} < 40$

et cela ne justifie que faiblement l'hypothèse d'un échantillon épais.

Pour le lithium, l'allure des raies de résonance est inhabituelle. Pour ces particules épaisses, on peut admettre que $t_T \gg t_2$. Le rapport A/B pratiquement compris entre 1 et 2 lorsque la température varie de 77°K à 300° K ne satisfait pas aux résultats théoriques exprimés par FEHER et KIP dans le cas d'un effet de peau normal. Ceci peut être attribué à la diversité des microparticules mais aussi à des impuretés paramagnétiques.

Il faut signaler que récemment LAMPE et PLATZMAN (22) en utilisant des conditions aux limites mieux appropriées et en tenant compte de l'effet de peau anormal ont mis en évidence des formes de raies différentes de celles de FEHER et KIP.

Ces résultats nous montrent combien il serait délicat d'entreprendre des expériences de saturation sur de grosses particules. D'autre part la détermination de $\overrightarrow{H_1}$ pose de sérieuses difficultés et même pour le sodium le rapport $\frac{t_D}{t_2}$ n'est pas suffisamment élevé à température usuelle pour permettre d'utiliser les théories classiques

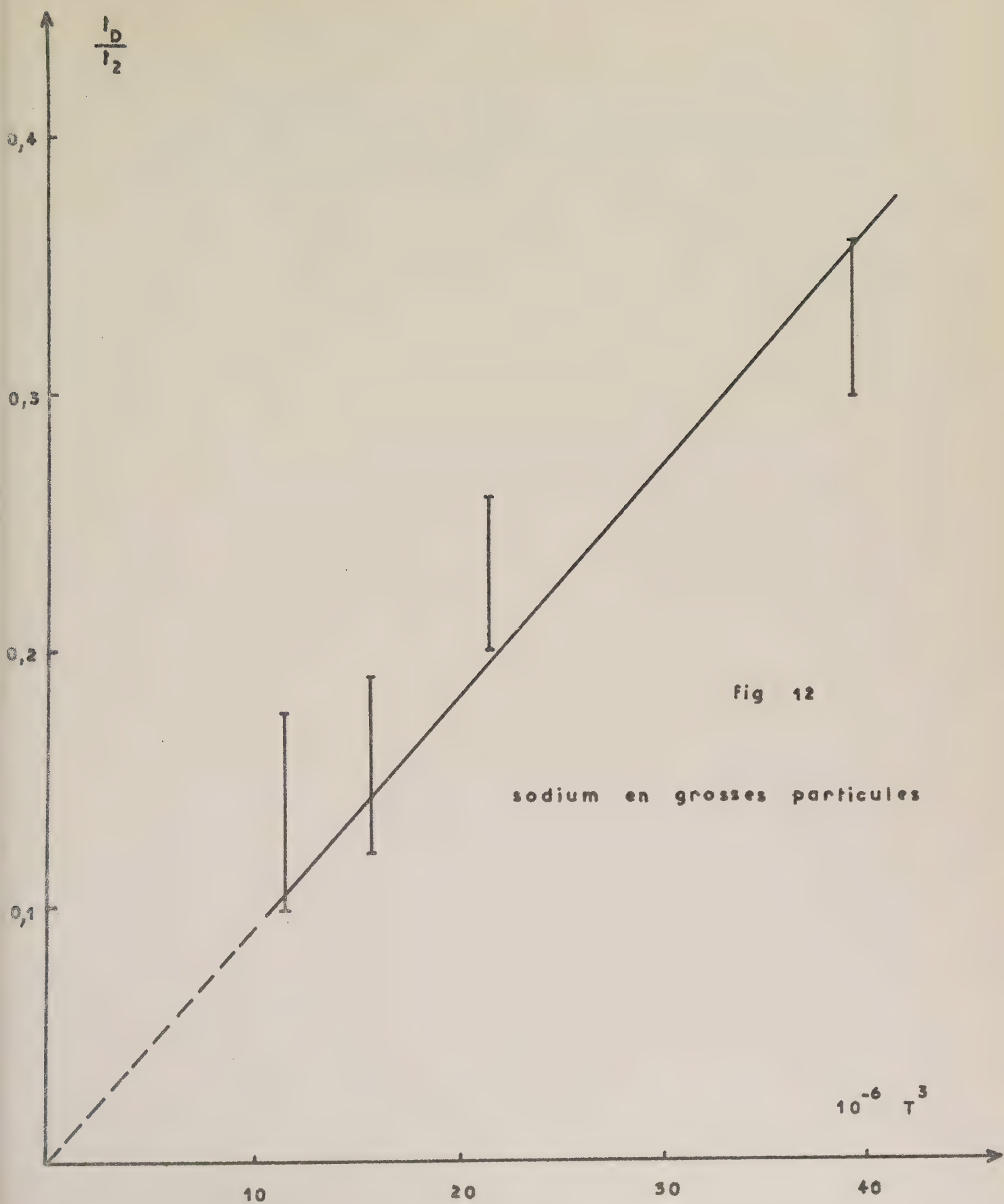


Fig 12

sodium en grosses particules

de la saturation. Nous allons donc nous restreindre à l'étude des petites particules. Le lithium du fluorure de lithium irradié en constitue un très bon spécimen.

C H A P I T R E VIII

FLUORURE de LITHIUM IRRADIE aux NEUTRONS THERMIQUES

Nous disposons de cristaux de fluorure de lithium irradiés par différentes doses de neutrons. Les plus fines raies de lithium métallique en globules s'obtiennent pour des flux de neutrons voisins de 5.10^{18} neutrons par centimètre carré. Nous nous bornerons à l'étude de ces raies fines en montrant le rôle du traitement thermique sur les mesures de saturation.

I/ Forme et largeur des raies.

A) à température ambiante :

Nous avons intégré numériquement les dérivées des raies d'absorption enregistrées avec le spectromètre à fort champ $\overrightarrow{H_o}$ (3300 Oersteds soit 9200 Mhz) par sommations successives. Les raies sont effectivement symétriques et nous les avons comparées aux fonctions de Lorentz et de Gauss de même largeur à mi-hauteur. De façon générale la décroissance des raies est toujours plus lente que dans le modèle de gauss et souvent même que dans celui de Lorentz.

Le traitement thermique des échantillons influe non seulement sur la largeur de leurs raies, mais aussi sur leur forme.

Echantillons / champ directeur	1	1'	2	2'	3
I00 Oersteds	0,8 ±0,03	0,55 ±0,03	0,35 à 0,4	0,3 ±0,03	0,3 ±0, 03
3300 "	0,85±0,03	0,55 ±0,03	0,35 ±0,03	0,25 à 0,35	0,30 à 0,35

T A B L E A U N° 3

largeurs de raies (en Oersted)des différents échantillons

Ava nt traitement thermique, les échantillons 1 et 2 suivent bien une forme de Lorentz (fig.I3 a). Après traitement thermique d'une heure à 600° C, ils (1' et 2') s'affinent mais leurs ailes dépassent celles des raies lorentziennes de même demi-largeur à mi-hauteur Δo (fig.I

L'échantillon N° 3 est un des échantillons ayant subi le traitement thermique dont la raie est la plus fine mais aussi la moins lorentzienne (fig.I4 a).

Quel que soit le champ directeur (et quelle que soit la fréquence de $\overrightarrow{H_1}$: 280 Mhz et 9200 Mhz) nous avons observé des signaux identiques toujours symétriques.

Il n'est pas possible de définir un temps de relaxation t_2 par $\Delta 0 = \frac{1}{\gamma\, t_2}$ pour une raie non lorentzienne. Mais la distance pic à pic mesurée sur la dérivée de l'absorption est proche de $\frac{2\Delta_o}{\sqrt{3}}$ car la partie supérieure des raies ne diffère que très peu de la forme de Lorentz.

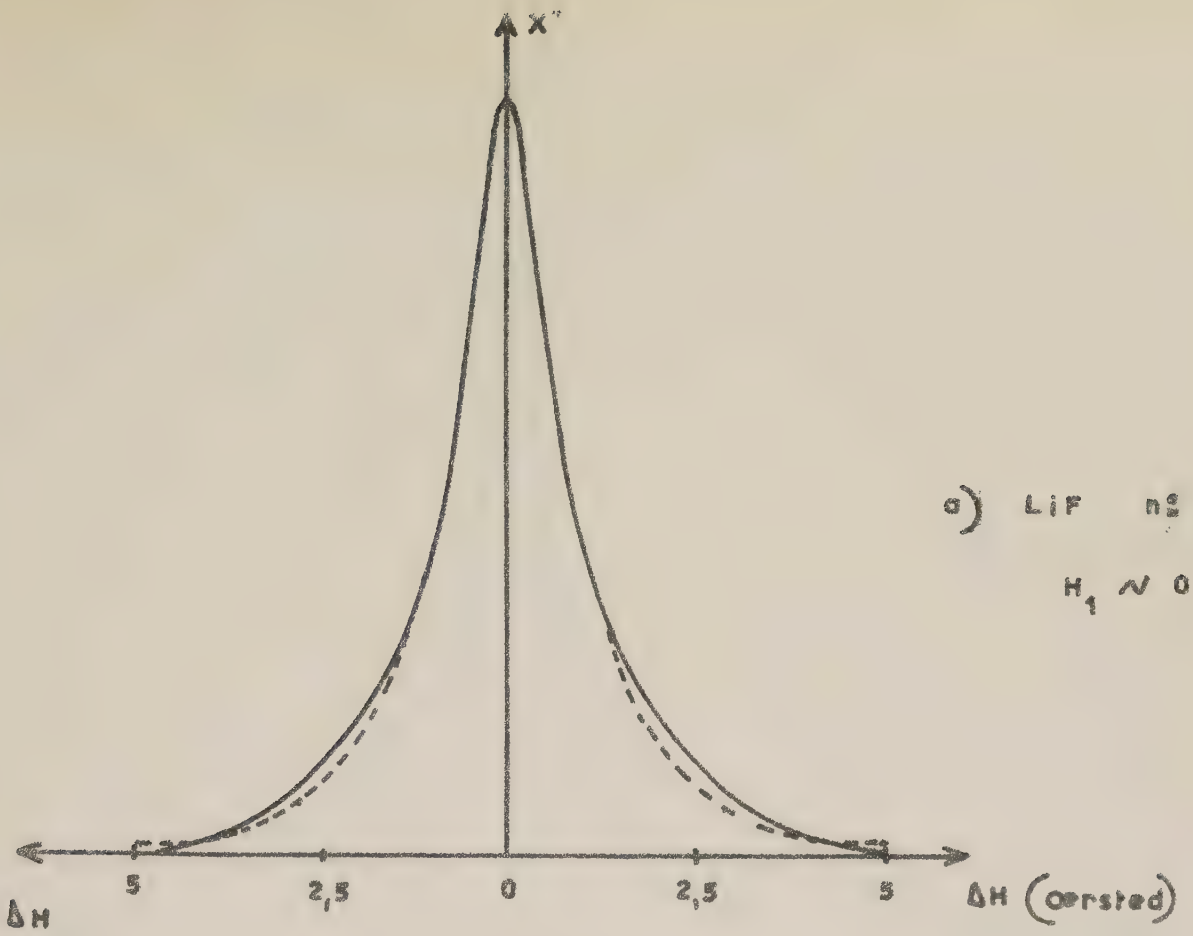
Notons que l'intégration devient délicate loin du centre de la raie que l'on doit tronquer au voisinage de $\Delta H \sim 10\, \Delta 0$. Nous avons déterminé les deuxième et quatrième moments de la raie d'absorption (voir II.1, II.3, II.4) de l'échantillon N° 3 par sommations successives.

$$M_2 \sim 0{,}9 \text{ oersted}^2 \qquad M_4 \sim 3{,}5 \text{ Oersted}^4 \qquad \frac{M_4}{M_2^2} \sim 4{,}5$$

Pour une raie lorentzienne de même demi-largeur à mi-hauteur tronquée à $\Delta H = 10\, \Delta 0$

$$M_2 \sim 0{,}65 \text{ Oersted}^2 \qquad M_4 \sim 2{,}10 \text{ersted}^4 \qquad \frac{M_4}{M_2^2} = \frac{\pi\, \Delta H}{6\, \Delta_o} \sim 5$$

Alors que pour une raie gaussienne de même largeur à mi-hauteur : $M_2 \sim 0{,}07$ Oersted^2 ; $M_4 \sim 0{,}015$ Oersted^4 ; $\frac{M_4}{M_2^2} = 3$



a) LiF n° 1

$H_1 \sim 0$

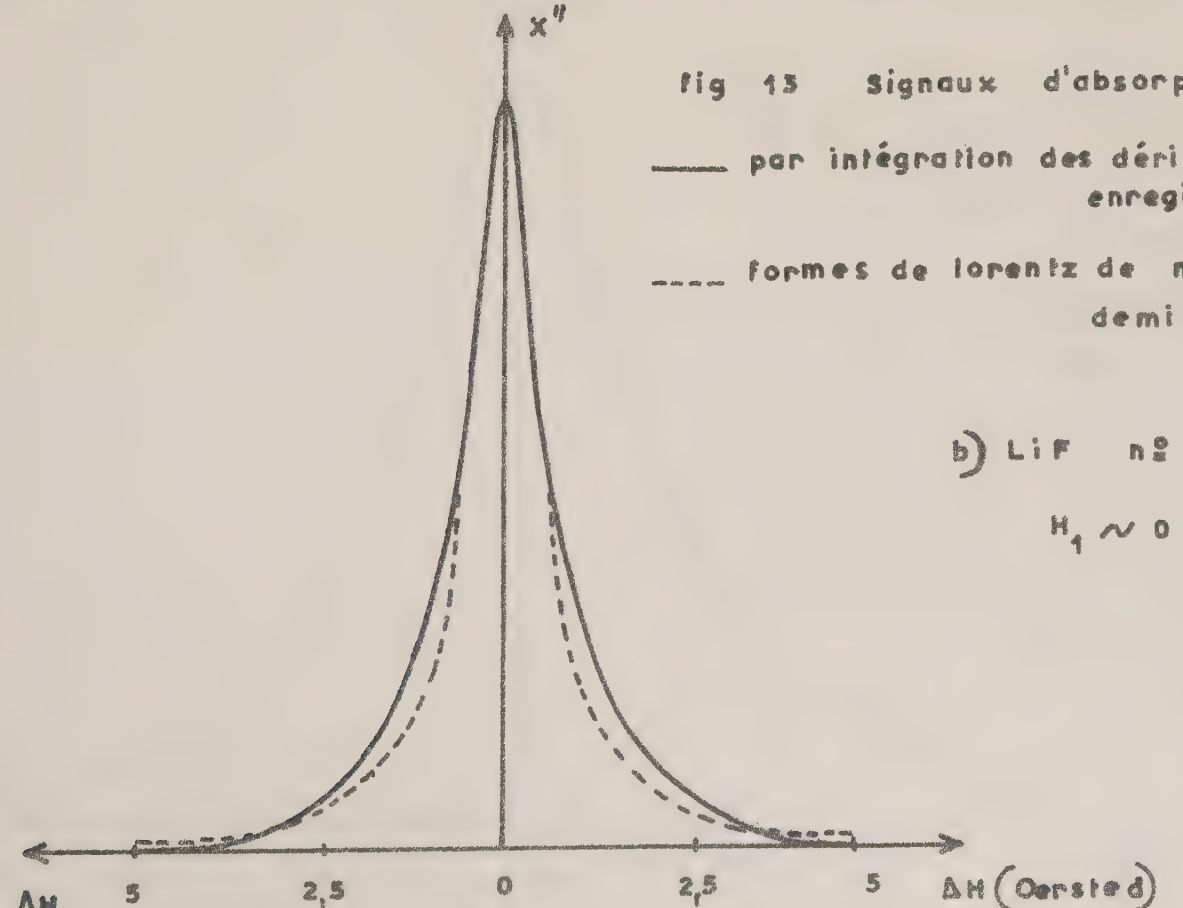


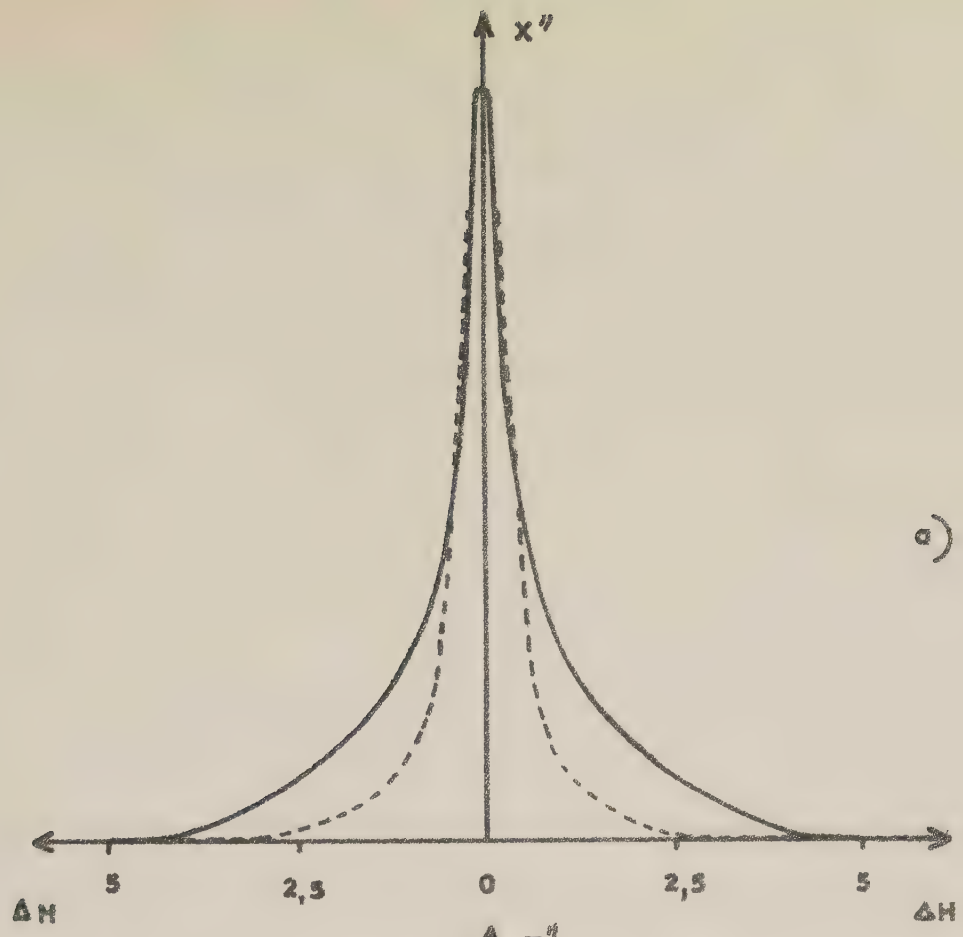
fig 13 Signaux d'absorption

——— par intégration des dérivées enregistrées

- - - - formes de lorentz de même demi-largeur

b) LiF n° 1'

$H_1 \sim 0$



a) LiF n°. 3

$H_1 \sim 0$

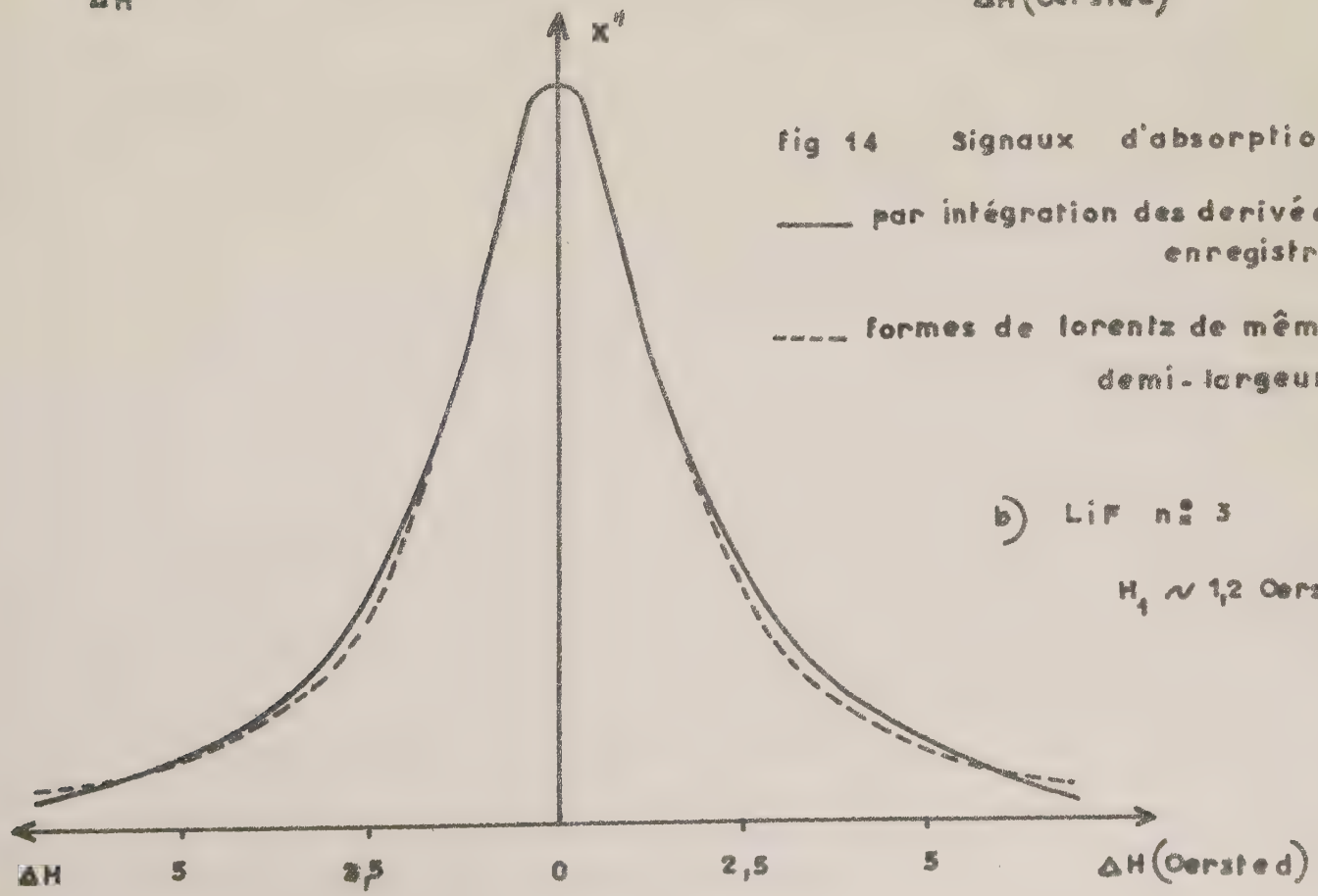


fig 14 Signaux d'absorption

——— par intégration des dérivées enregistrees

- - - - formes de lorentz de même demi-largeur

b) LiF n° 3

$H_1 \sim 1{,}2$ Oersted

Ceci exprime bien que les ailes de la raie sont encore plus importantes que pour une raie de Lorentz. Mais nous ne devons pas chercher à en tirer comme pour les solides nucléaires une mesure du champ local ni des intéractions spin-spin, puisque c'est très probablement la relaxation spin-réseau qui contribue à la largeur de raie, comme nous le montrerons par les mesures de saturation.

Les signaux étant symétriques, la diffusion des électrons ne peut pas être tenue pour responsable de l'ampleur des ailes.Le traitement thermique qui affine les raies, regroupe entre elles les petites particules métalliques pour former de plus gros blobules. Nous chercherons à établir un rapport entre l'évolution de la distribution des tailles des particules et l'évolution de la forme de la raie.

B) Influence de la température

Sur l'échantillon N° 3, nous avons fait varier la température de 77°K à la température ambiante grâce à une cavité Varian utilisée avec le spectromètre à faible champ $\overrightarrow{H_1}$.

- les raies sont toujours symétriques,
- leur amplitude ne varie que dans le rapport de 1 à 1,3 entre 77° K et 300°K.
- leur largeur ne varie quasiment pas.

Cette susceptibilité qui varie fort peu avec la température (dans une loi de Curie elle irait de 1 à 0,25) correspond bien à des particules métalliques et non à des défauts ponctuels (45).

La constance du temps de relaxation du lithium métallique avait été remarquée par FEHER et KIP qui ont réussi à le multiplier par 100 par purification. Le nôtre est certainement très pur, mais la faiblesse du diamètre des particules diminue le temps de relaxation.

C) Mesure du facteur de Landé.

L'ordre de grandeur de l'écart du facteur de Landé à celui de l'électron libre se situe autour de 10^{-4}. Ce résultat, analogue à ce qui a été obtenu par Mme TAUPIN met en évidence l'effet du couplage spin-orbite.

II.- Etude expérimentale de la saturation en passage lent.

A) Amplitude des signaux à la résonance.

I°/ Pour étudier les variations de l'amplitude Y des raies d'absorption à la résonance, nous avons intégré leurs dérivées et tracé les courbes représentatives de H_1/Y en fonction de H_1^2.

En l'absence d'inhomogénéité il s'agit d'une droite, quelle que soit l'allure de la raie en champ nul, dans la théorie de BLOCH (IV.1) comme dans celle de PROVOTOROV :

$$\frac{1}{(2X'')_{\Delta H=0}} = H_1/Y \doteq 1 + \gamma t_1 \prod g(o) \quad H_1^2$$

Cela n'est vérifié que pour nos raies larges (n'ayant pas subi de traitement thermique). Lorsqu'il s'agit de raie lorentzienne :

$$\prod g(o) = \gamma t_2$$

De la pente, connaissant la largeur de raie, on peut déduire t_1.

Echantillon N° 1 (fig.15 et 16)

Nous trouvons :

$$\gamma^2 t_1 t_2 = 1,5 \quad 0_e^{-2} \quad \text{or} \quad \frac{1}{\gamma t_2} = 0,8 \text{ Oe}; \frac{t_1}{t_2} = \gamma^2 t_1 t_2 \cdot \frac{1}{\gamma^2 t_2^2} \sim 1$$

Après traitement thermique de l'échantillon N° 1 (N°1') la courbe H_1/Y en fonction de H_1^2 présente une légère courbure.

Echantillon N° 2 (fig. I7 et I8)

Bien que la raie de cet échantillon soit plus fine, on trouve à nouveau $t_1 \sim t_2$ avant traitement thermique alors qu'après, H_1/Y ne variant plus linéairement avec H_1^2 il est difficile de déterminer t_1.

Echantillon N° 3 (fig. I9 et 20)

La raie peu lorentzienne de cet échantillon se sature de façon très anormale.

Essayons d'expliquer cette anomalie par une distribution des facteurs de Landé, ou ce qui revient au même, par une distribution centrée sur γ_0 des facteurs gyromagnétiques équivalente à une inhomogénéité du champ de résonance H_o centrée sur H_o^o.

$$\gamma_o H_o^o = \omega_o \quad \text{et} \quad \Delta H_o \sim - \frac{\omega_o \Delta\gamma}{\gamma_o^2} = - H_o^o \frac{\Delta\gamma}{\gamma_o}$$

En utilisant les résultats IV_4, IV_5 et IV_6, nous trouvons pour l'échantillon N° 3 :

$$\frac{1}{\gamma t_2} = 0{,}05 \qquad \frac{1}{\gamma t_2'} = 0{,}25 \qquad \text{et} \quad \frac{t_1}{t_2} = 0{,}015$$

Puisque $t_1 \gg t_2$ nous pouvons conclure à l'impossibilité d'interpréter nos résultats par une distribution des facteurs de Landé, d'autant plus qu'elle n'explique pas les formes de raie non lorentziennes.
Notons en outre que la forme de la raie n'intervenant pas dans l'expression de H_1/Y, elle ne peut être rendue responsable des anomalies remarquées.

2°/ Les variations de $1\Big/\left(\frac{dX'}{d\Delta H}\right)_{\Delta H=0}$ avec H_1^2 doivent être linéaires lorsque les équations de Bloch sont valables. Si c'est approximativement le cas des échantillons 1 et 2, les autres (surtout 3, fig.2I) présentent une courbure notable.

B/ Largeurs de raie

Nous avons étudié les variations avec H_1^2 du carré de la demi-largeur à mi-hauteur Δ_a des raies d'absorption, du produit par 3/4 du carré de la distance pic à pic Δ_{pp} mesurée sur les dérivées d'absorption et du carré de la demi-distance Δd entre les deux zéros des dérivées de dispersion.

Echantillon N° I (fig. 22 et 23)

Les trois grandeurs définies ci-dessus varient de façon identique et linéaire avec H_1^2 . La pente, voisine de 1, 1 vérifie bien les équations de BLOCH avec $t_1 \sim t_2$ soit :

$$\Delta a^2 = \frac{1}{\gamma^2 t_2^2} + \frac{t_1}{t_2} H_1^2$$

Par l'ordonnée à l'origine on retrouve la demi-largeur mesurée en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible 0,8 Oersted.

Echantillon 1' (fig. 24 et 25)

Traité thermiquement l'échantillon précédent se comporte à nouveau de façon moins linéaire. Si on peut encore déduire la demi-largeur Δ_o = 0,55 Oersted de l'ordonnée à l'origine, la pente varie avec H_1^2 et ne satisfait plus aux équations de BLOCH.

Echantillon 2 et 2' (fig.26 et 27)

Comportement identique à 1 et 1'.

Echantillon N° 3 (fig.28 et 29)

Son comportement est encore moins linéaire que les autres.

Enfin, nous avons remarqué que la raie d'absorption se rapprochait du modèle Lorentzien en régime de saturation (fig.I4 b).

Pour expliquer les anomalies enregistrées au cours de ces mesures, nous allons examiner tout à tour dans les deux chapîtres

prochains les hypothèses suivantes :

I°/ hypothèse d'un champ local non nul, dû aux intéractions dipolaires,

2°/ hypothèse d'une distribution des temps de relaxation.

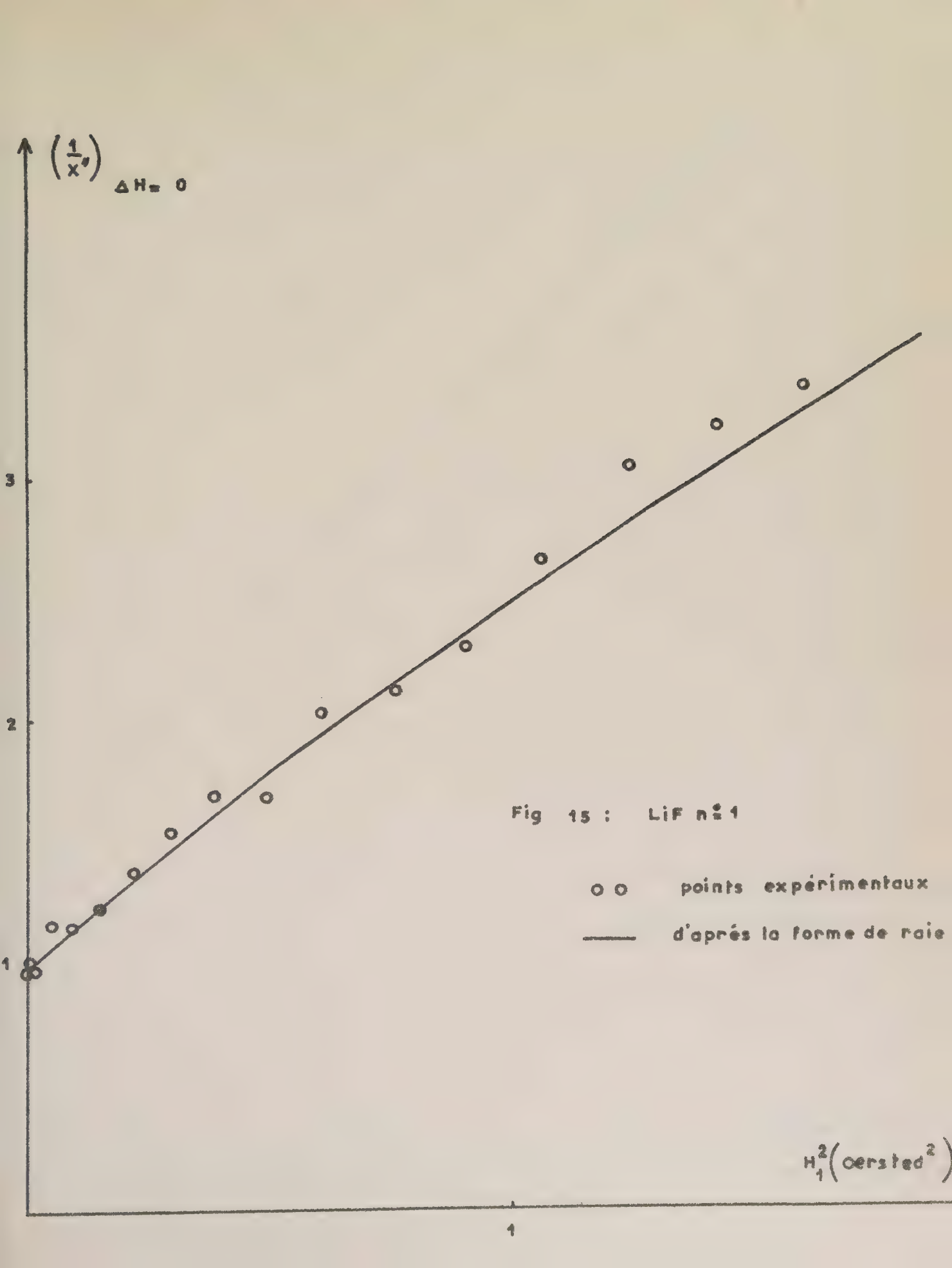


Fig 15 : LiF n° 1

o o points expérimentaux

——— d'aprés la forme de raie

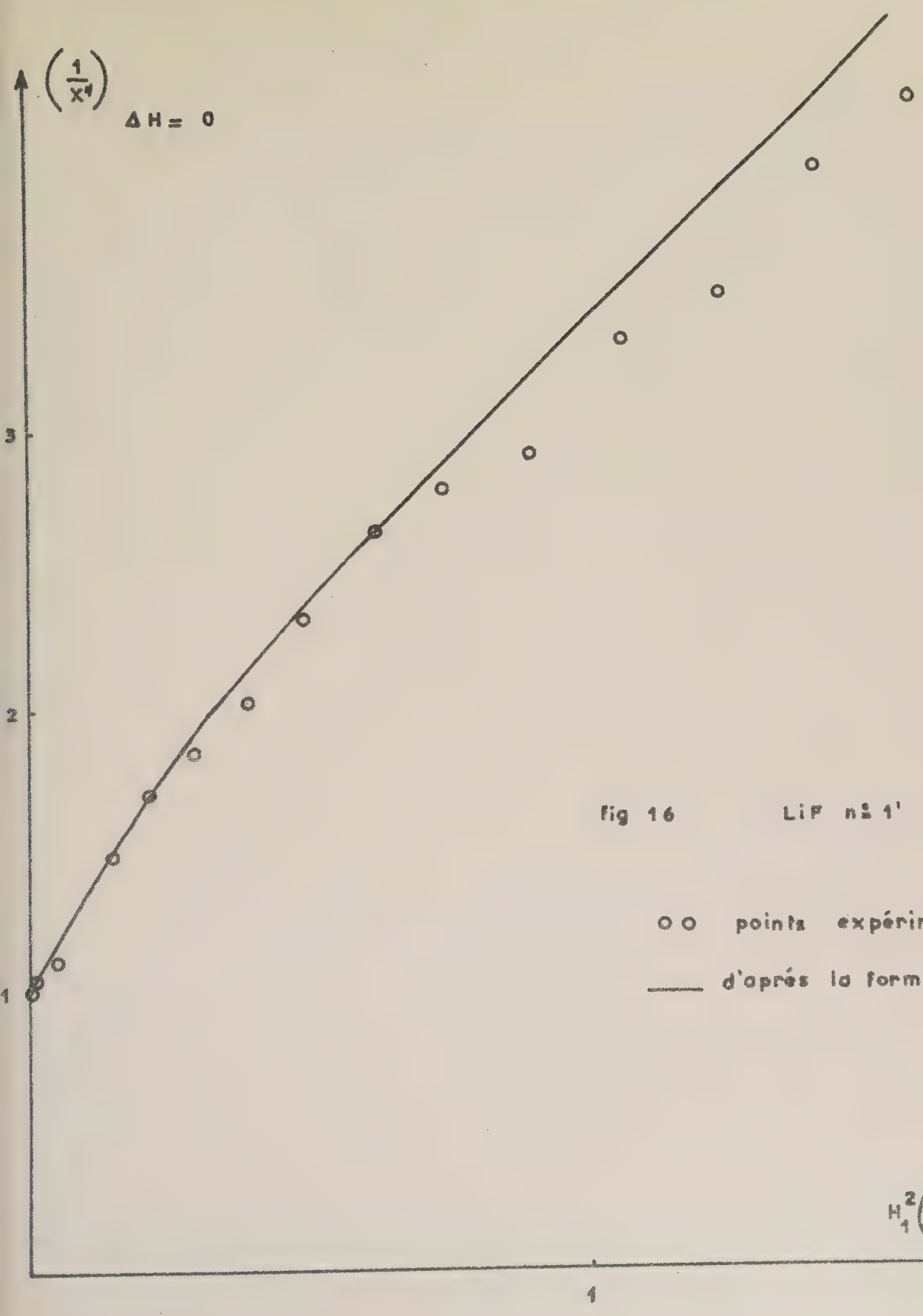


fig 16 LiF n° 1'

o o points expérimentaux

____ d'après la forme de raie

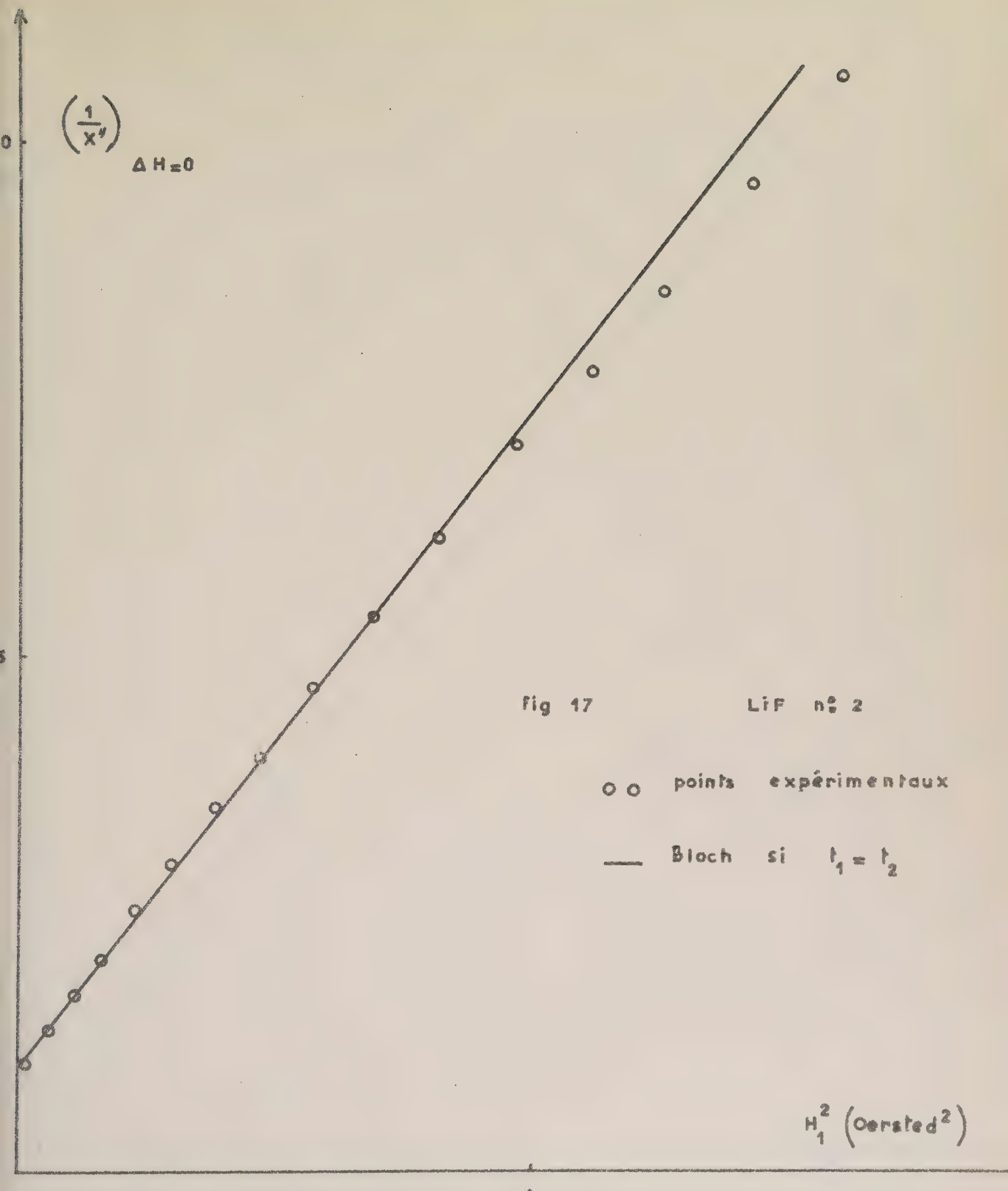
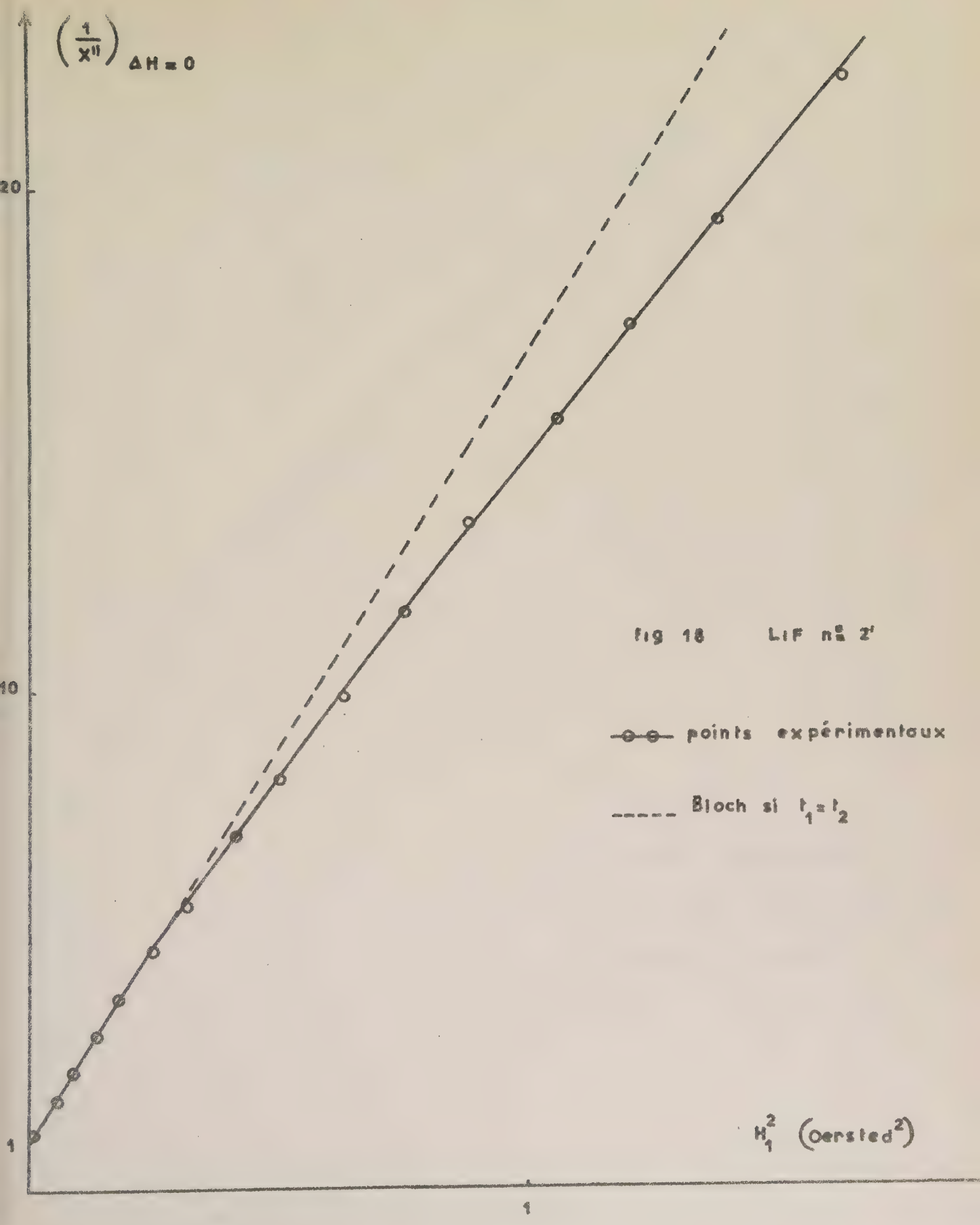


Fig 17 LiF n° 2

o o points expérimentaux

—— Bloch si $t_1 = t_2$


$\left(\frac{1}{X''}\right)_{\Delta H = 0}$
20
10
1
1
H_1^2 (oersted^2)
fig 18 LiF n° 2'
points expérimentaux
Bloch si $t_1 = t_2$

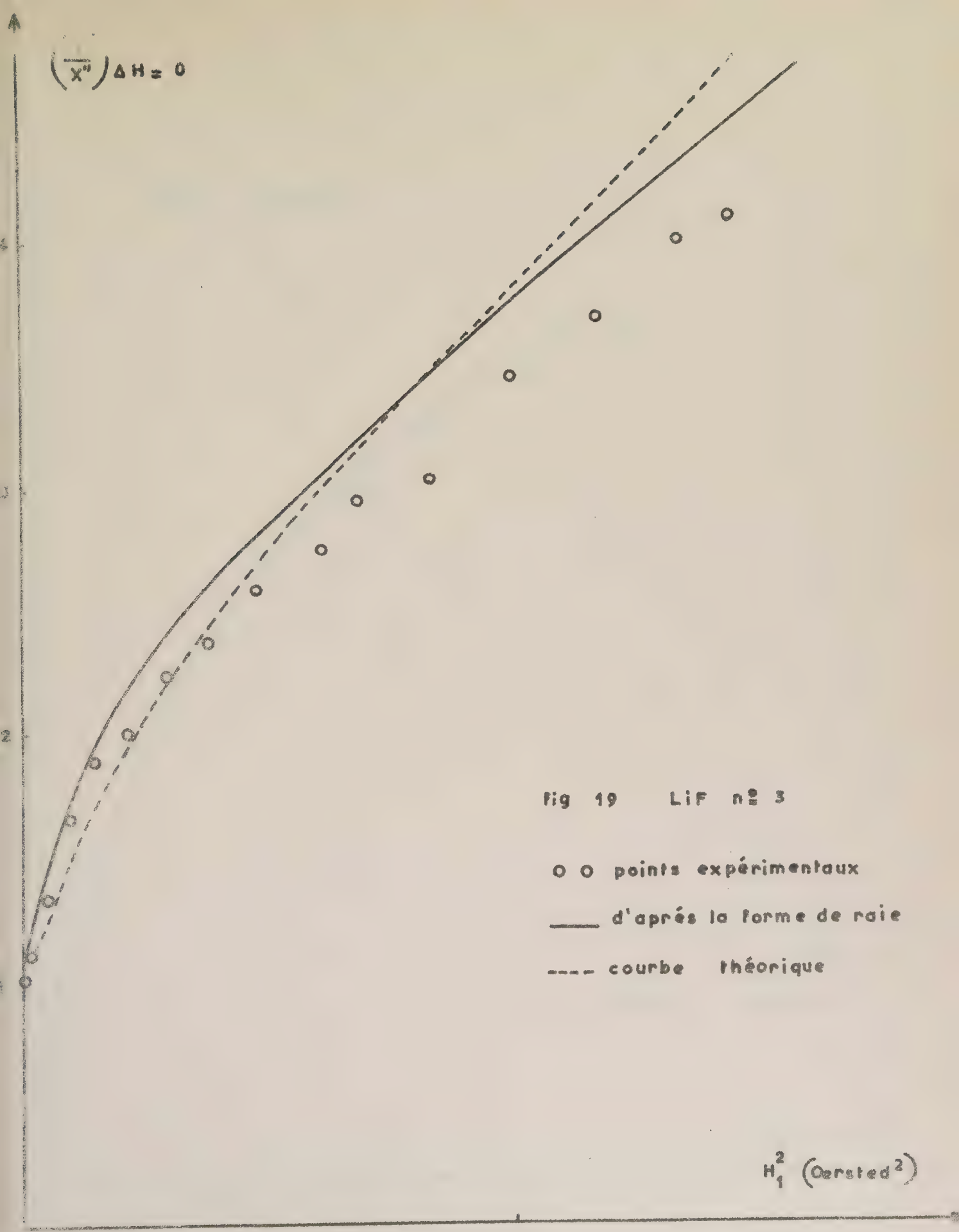


Fig 19 LiF n° 3

o o points expérimentaux

____ d'aprés la forme de raie

---- courbe théorique

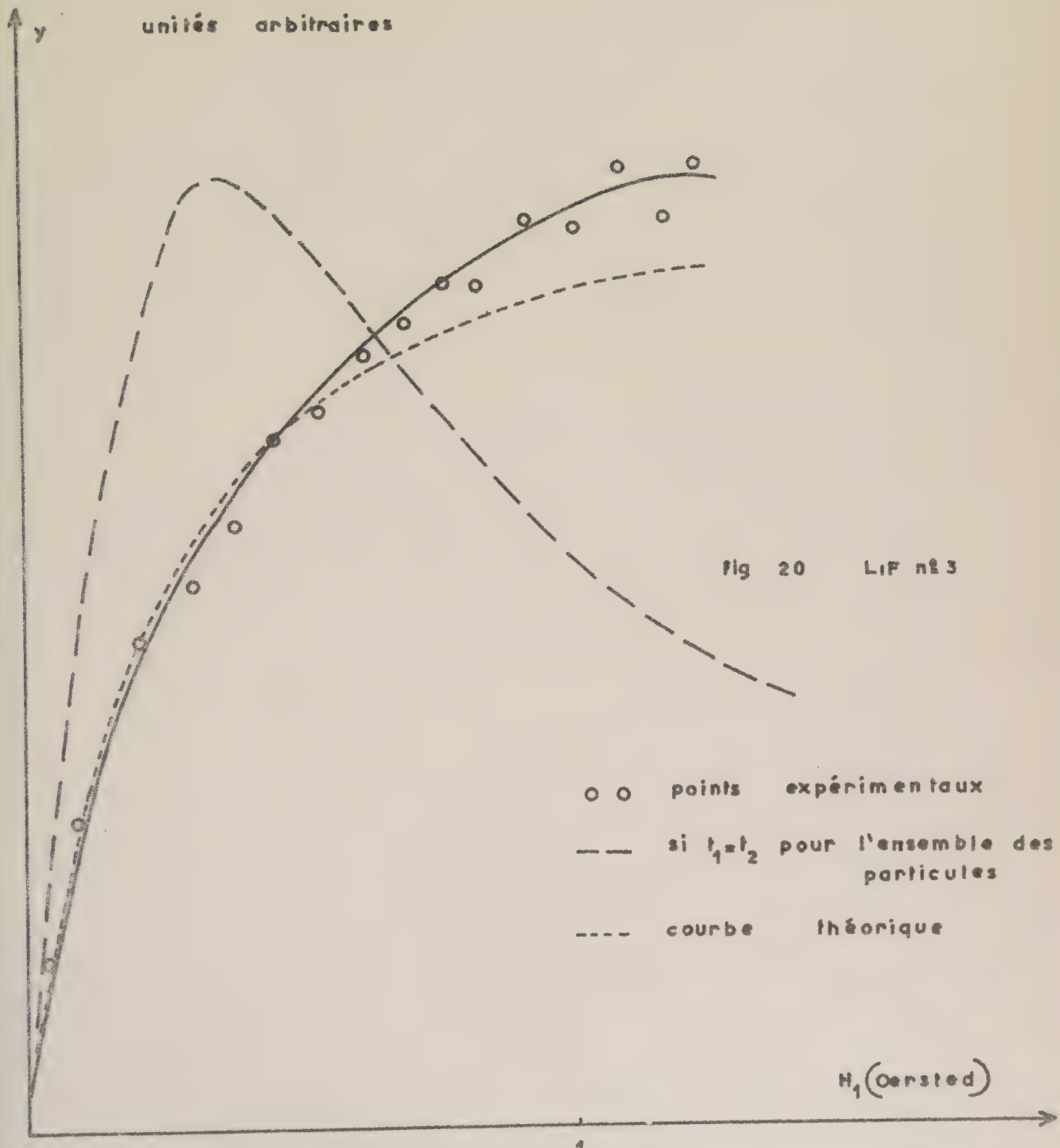


fig 20 LiF n°3

o o points expérimentaux

— — si $t_1 = t_2$ pour l'ensemble des particules

---- courbe théorique

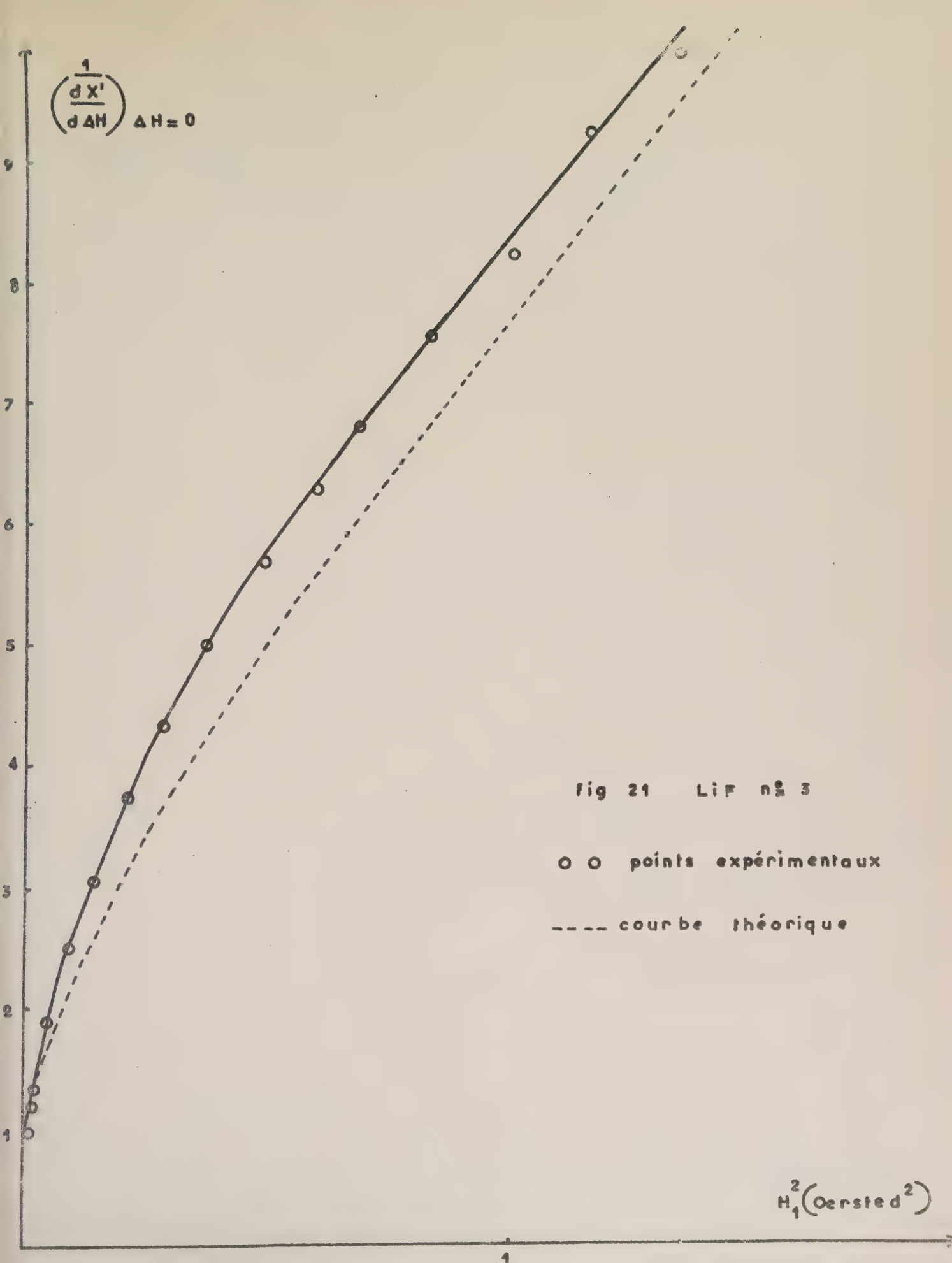


Fig 21 LiF n° 3

o o points expérimentaux

---- courbe théorique

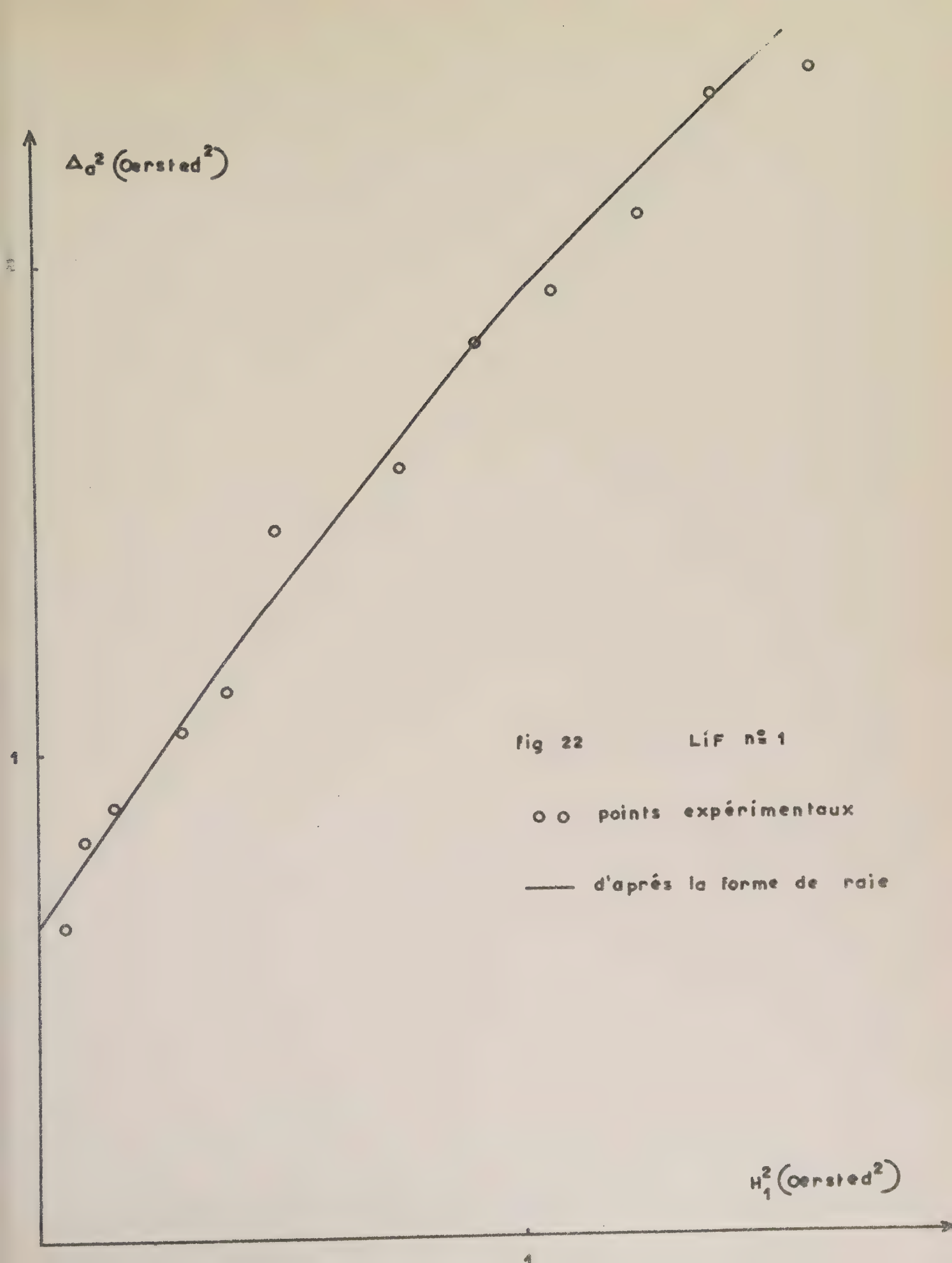


fig 22 LiF n° 1

o o points expérimentaux

—— d'après la forme de raie

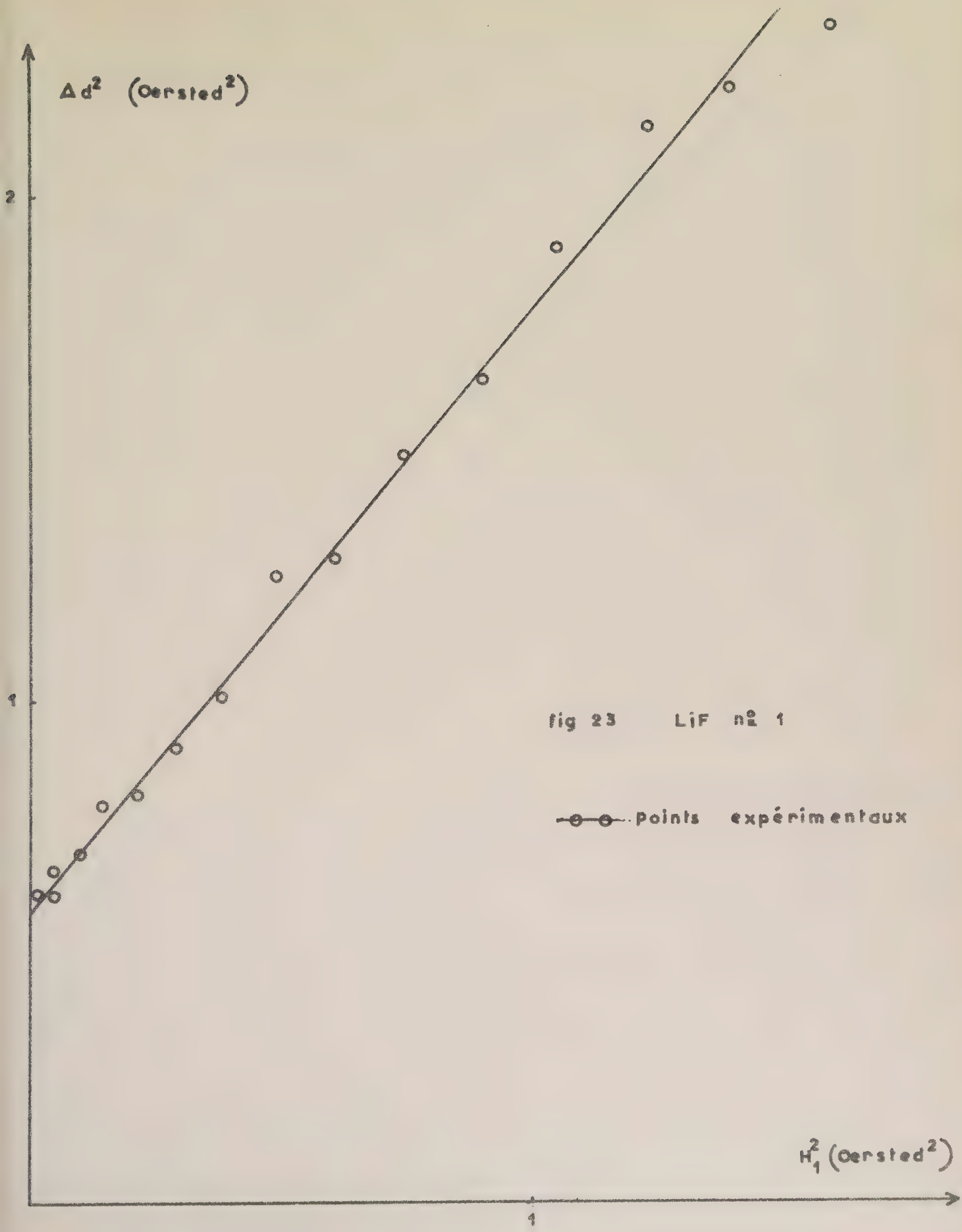


fig 23 LiF n° 1

Points expérimentaux

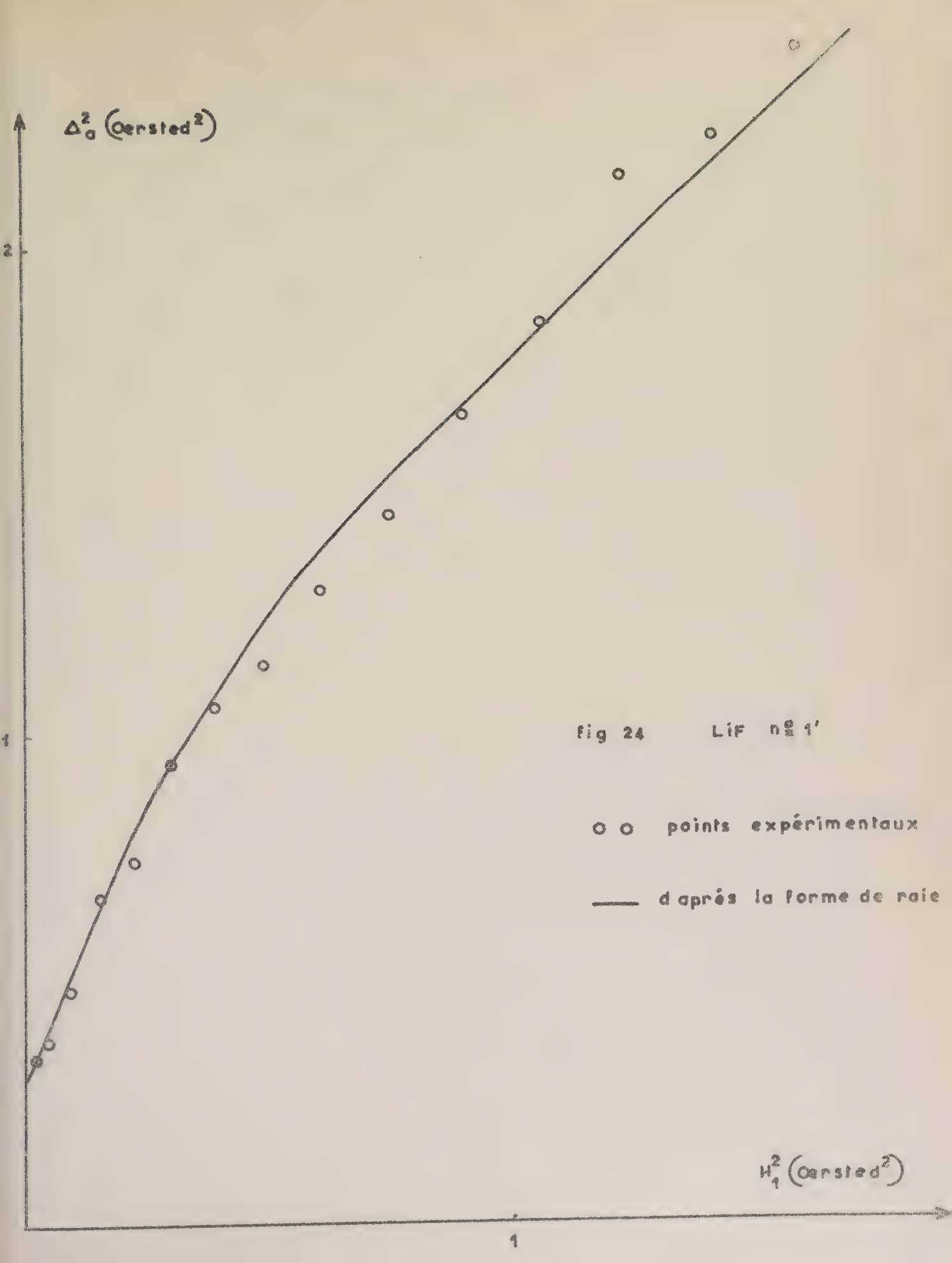


Fig 24 LiF n° 1'

o o points expérimentaux

—— d'après la forme de raie

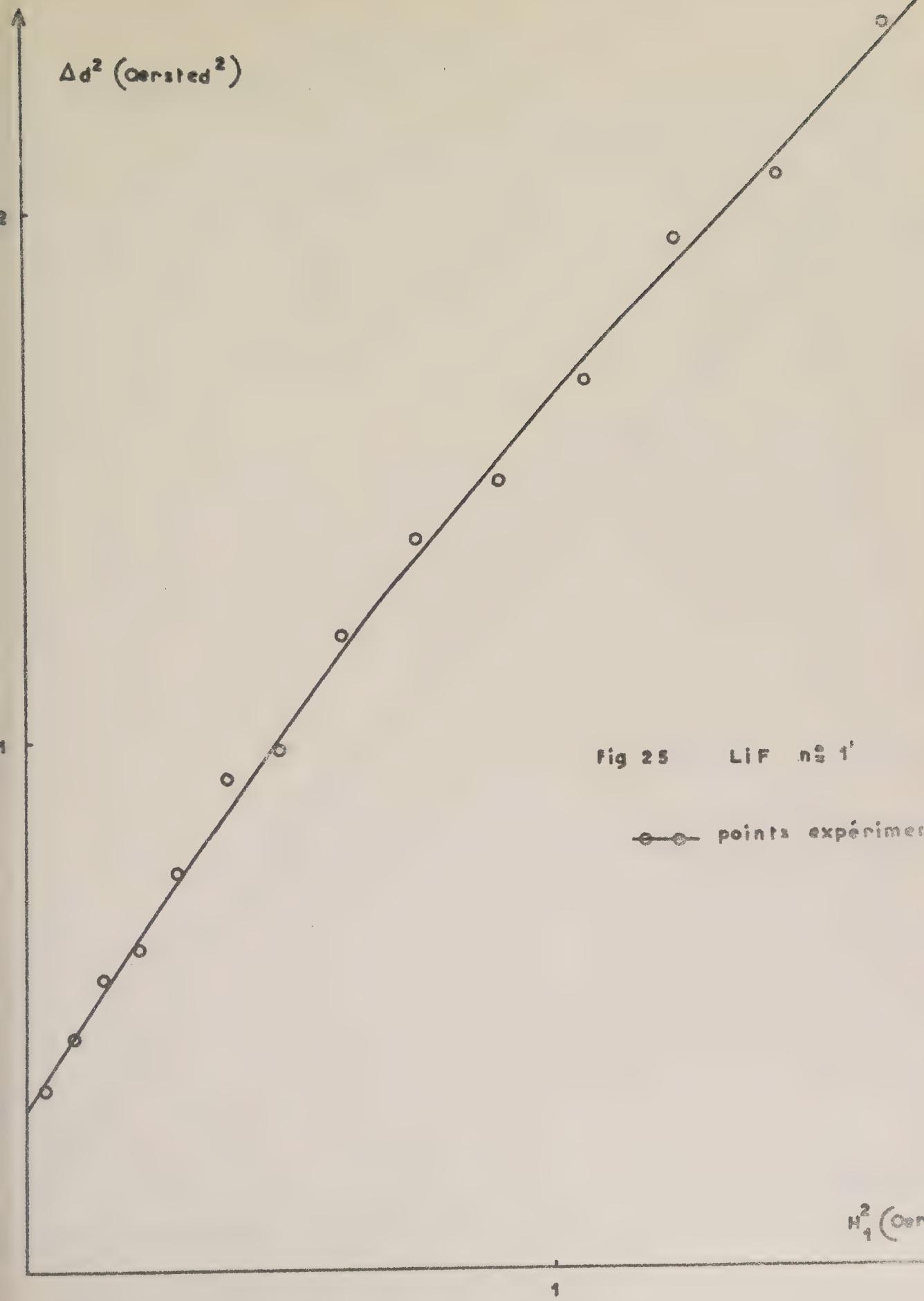


Fig 25 LiF n^o_2 1'

points expérimentaux

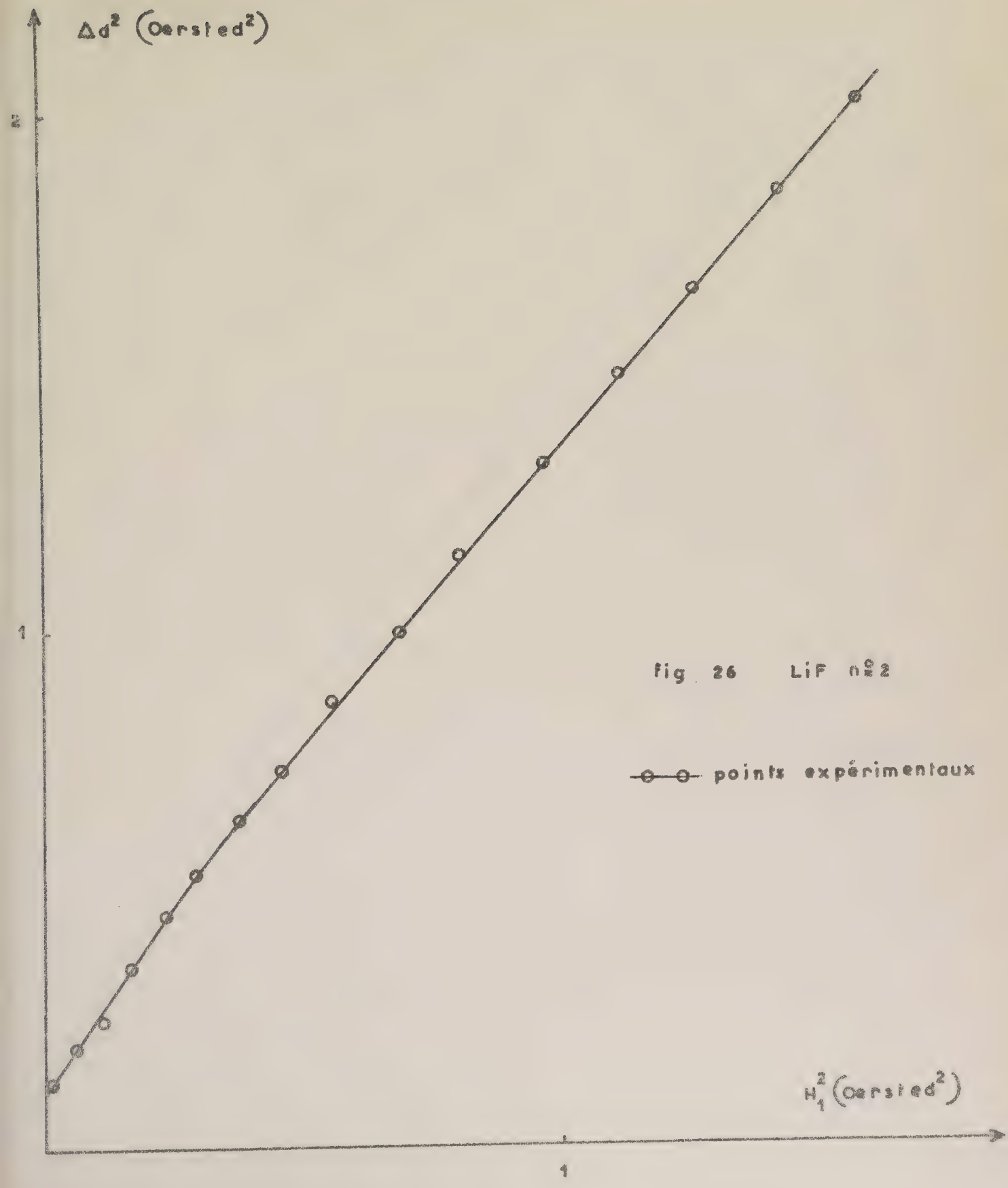


Fig 26 LiF n°2

points expérimentaux

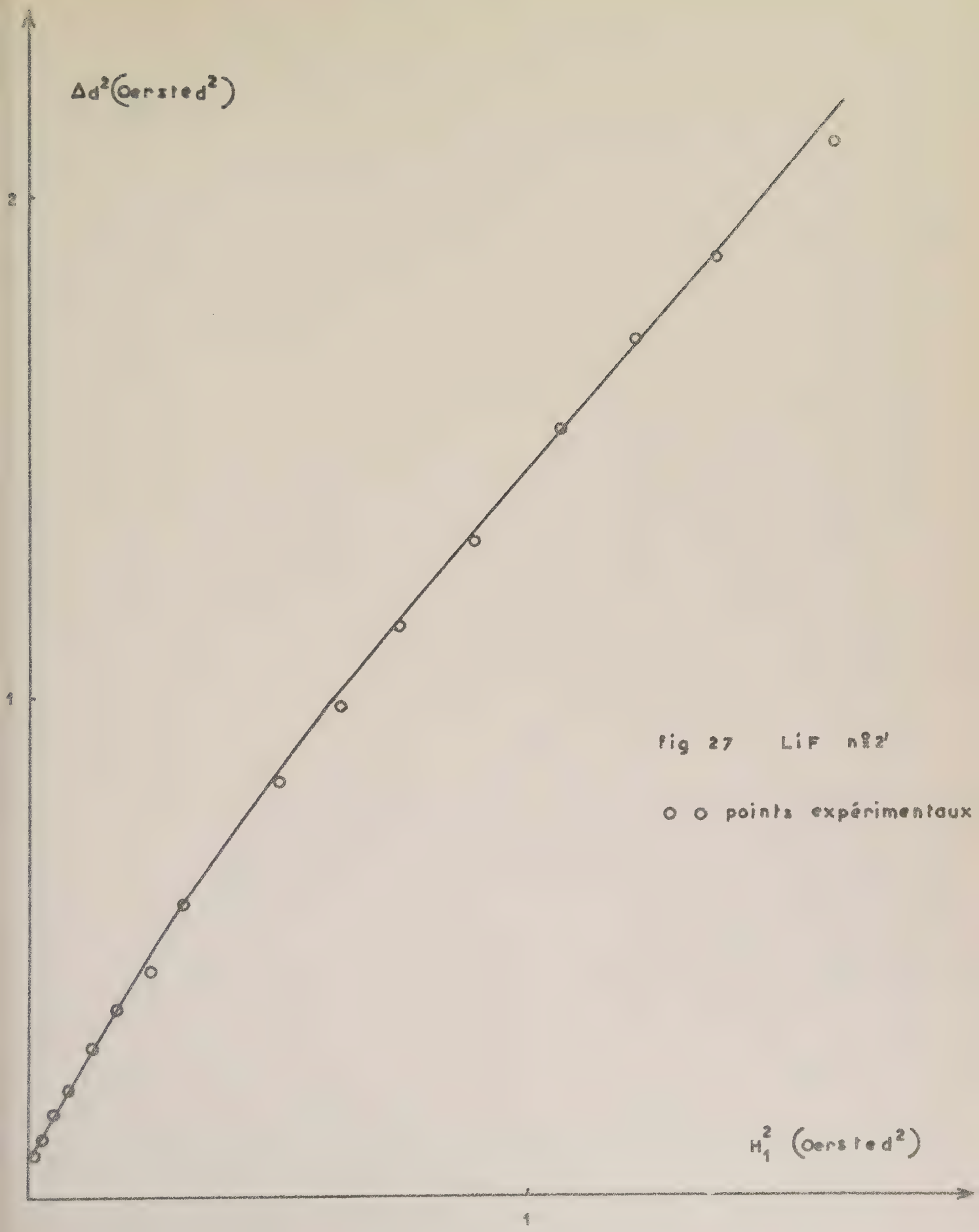


Fig 27 LiF n°2'

O O points expérimentaux

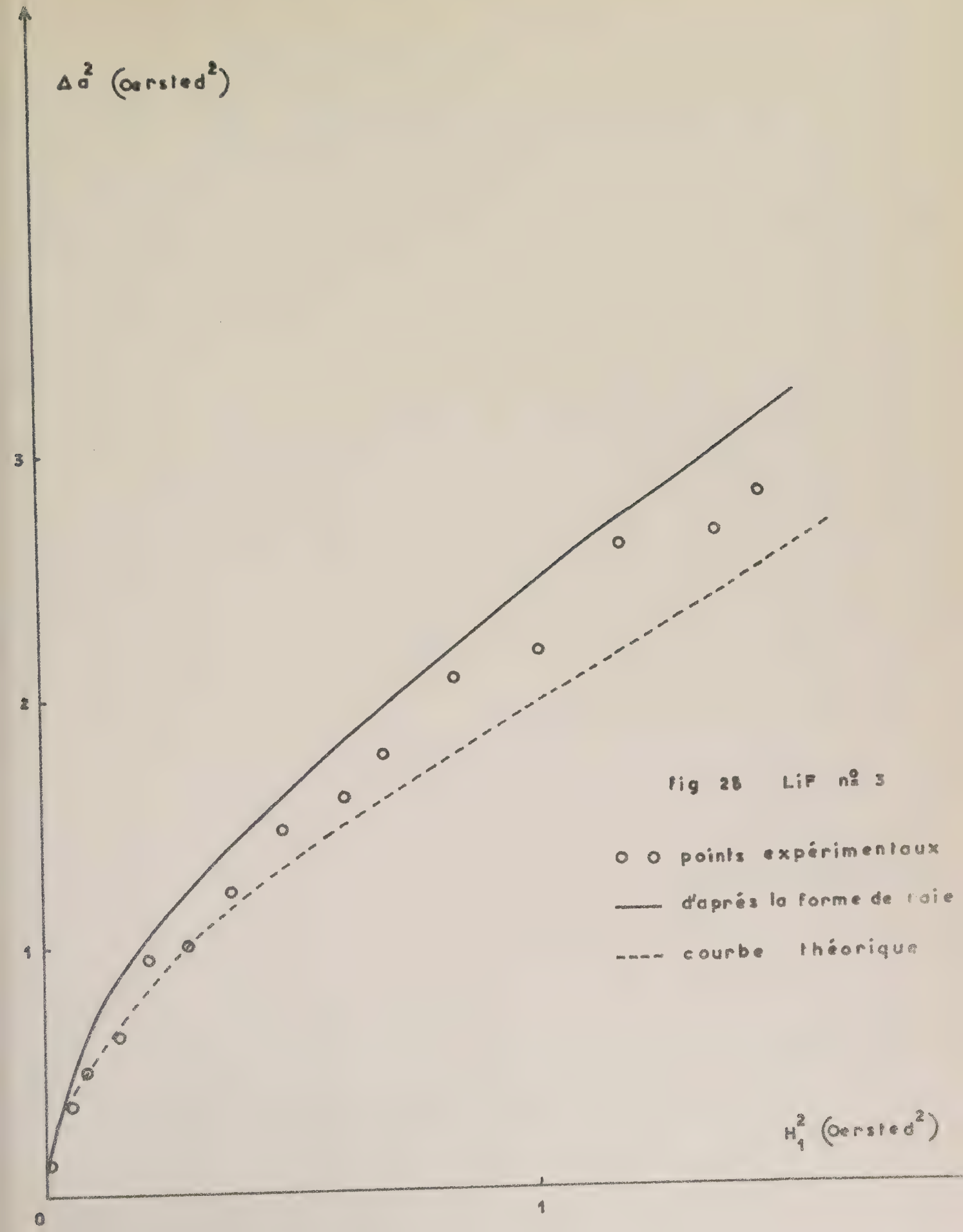

Δa^2 (Oersted^2)
3
2
1
0
1
H_1^2 (Oersted^2)
o o points expérimentaux
—— d'après la forme de raie
---- courbe théorique

fig 28 LiF n° 3

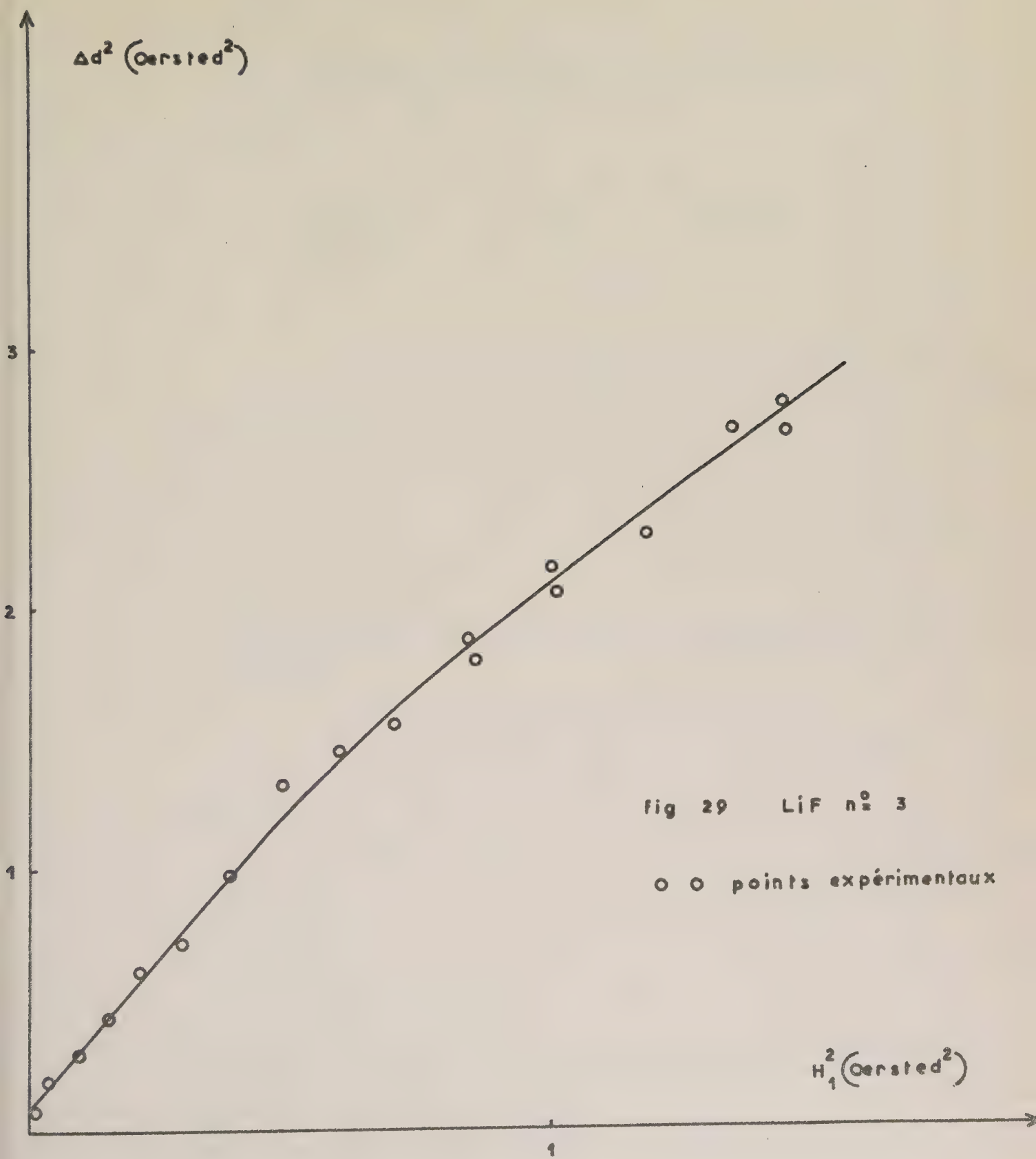


fig 29 LiF n° 3

o o points expérimentaux

TROISIEME PARTIE

INTERPRETATION des RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE IX

HYPOTHESE de l'EXISTENCE d'un CHAMP LOCAL

Le comportement des largeurs de raie en régime de saturation n'est pas sans rappeler les résultats obtenus sur certains charbons à raie fine [36] (dextrose, Faulquemont). On y observe une rupture de pente analogue entre les champs $\overrightarrow{H_1}$ faible et fort. Aussi nous allons chercher à appliquer aux spins non localisés des métaux les théories récemment développées pour les spins localisés [33 à 36].

I.- THEORIE de PROVOTOROV - APPLICATION A LA RESONANCE ELECTRONIQUE et aux METAUX.

A/ Théorie de PROVOTOROV [33 à 35]

Il s'agit de tenir compte de l'influence de $\overrightarrow{H_1}$ sur la partie adiabatique $\mathcal{H}'_d$ des interactions spin-spin (lorsqu'elles commutent avec $\mathcal{F}$). PROVOTOROV a admis qu'en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible, l'hamiltonien $-\Omega_x H_1$ couplait dans le référentiel tournant (T) avec $\overrightarrow{H_1}$ l'hamiltonien Zeeman le long de $\overrightarrow{H_0}$:

$$\mathcal{Z}'^{T}_{o} = -\mathcal{M}_z \cdot H_o \left(\frac{\omega_o - \omega}{\omega_o}\right)$$

avec $\mathcal{H}'^{T}_{d} = \mathcal{H}'_d$. Il introduit alors une distribution de Boltzmann où $\mathcal{Z}'^{T}_{o}$ et $\mathcal{H}'_d$ sont à deux températures différentes.

$\mathcal{H}'_d$ se manifeste par le champ local H_L défini par

$$H_L^2 = \frac{\mathrm{tr}\ \mathcal{H}'^2_d}{\mathrm{tr}\ \mathcal{M}_z^2}$$

On précise alors que H_1 est faible si $H_1 \ll H_L$

L'action du réseau est représentée par les temps de relaxation

t_1 et $t_d = \frac{t_1}{\alpha}$ de $\mathcal{L}_0^T$ et de $\mathcal{H}_d^T$

Si tout en restant inférieur à H_L, H_1 peut atteindre la zone de saturation, les deux températures de spin s'égalisent et on retrouve les résultats de REDFIELD (31) à condition d'y faire tendre le temps de relaxation t_x de l'aimantation transversale vers l'infini.

B/ Application à la résonance électronique - Théorie de JL. MOTCHANE et G. THEOBALD (36)

La théorie de PROVOTOROV peut être avantageusement améliorée, d'une part en tenant compte de la relaxation spin-réseau transversale, d'autre part en montrant qu'elle reste justifiée dans des conditions moins restrictives si le temps de corrélation τ_c de la relaxation spin-réseau devient inférieur à $\frac{1}{\gamma H_L}$ et si $\tau_c \ll t_1, t_d, t_{1x}$

$$\gamma H_1 \tau_c \ll 1$$

Etant dans l'impossibilité de connaître la forme exacte de la matrice densité $\rho(t)$, on procède de la façon suivante :

- on remplace $\rho(t)$ par une matrice densité de pseudo-équilibre $\tilde{\rho}(t)$ qui a la forme canonique $\tilde{\rho}(t) \div e^{-\sum_i a_i(t) Q_i}$ fonction des observables Q_i à étudier, en l'occurrence les trois composantes de l'aimantation et l'interaction spin-spin.

- les coefficients $a_i(t)$ ainsi introduits doivent être tels que la valeur moyenne des observables calculée avec $\tilde{\rho}(t)$ soit égale à la vraie valeur moyenne calculée avec $\tilde{\rho}(t)$.

$$\langle Q_i \rangle = \mathrm{tr}\, \rho\, Q_i = \mathrm{tr}\, \tilde{\rho}\, Q_i$$

En régime permanent et pour une raie lorentzienne on obtient :

IX.2 $$X' = -\frac{1}{2}\,\omega_0 X_0\, t_2 \;\frac{\Delta\omega t_2}{(\Delta\omega t_2)^2 + (1+\gamma^2 t_1 t_2 H_1^2)\,\dfrac{\propto H_L^2 + H_1^2 \cdot t_1/t_{1x}}{\propto H_L^2 + H_1^2 \cdot t_1/t_2}}$$

IX.3 $$X'' = \frac{1}{2}\,\omega_0 X_0 t_2 \;\frac{1}{(\Delta\omega t_2)^2 \cdot \dfrac{\propto H_L^2 + H_1^2\, t_1/t_2}{\propto H_L^2 + H_1^2\, t_1/t_{1x}} + 1 + \gamma^2 H_1^2\, t_1\, t_2}$$

Ces résultats tendent vers ceux de B.P.P.

a) en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible

b) à la résonance. Mais ce n'est pas le cas de $\dfrac{dX'}{d\Delta\omega}$

c) lorsque $t_{1x} = t_2$, en particulier lorsque la largeur de raie provient de la relaxation spin-réseau donc de la partie non adiabatique des interactions. Les interactions directes entre les spins sont faibles : c'est bien la condition de validité des équations de Bloch, dont on retrouve les autres conditions :

$$\tau_c \ll t_1 , t_2$$

$$\gamma H_1 \tau_c \ll 1$$

Lorsque $\mathcal{H}_d$ et $\mathcal{F}$ ne commutent plus, c'est à dire lorsque la relaxation spin réseau se fait par l'interaction dipolaire, la théorie précédente demeure justifiée à condition de tenir compte de la relaxation spin-réseau dans les fonctions $g(\Delta\omega)$ et $g'(\Delta\omega)$. L'expression du champ local doit aussi être modifié comme nous allons le voir dans le cas des métaux.

C/ Application aux métaux [24]

On peut utiliser un formalisme analogue au formalisme précédent à condition de tenir compte de l'énergie cinétique $\mathcal{H}_c$ des électrons de

conduction. Si l'on considère un ensemble macro-canonique, on peut, en négligeant l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons, faire l'hypothèse que l'opérateur densité du système s'écrit dans le référentiel tournant :

IX.4 $$\rho^{T} = \frac{e^{-\beta\{[\mathcal{H}_c - \mu\mathcal{N}] + \Gamma\mathcal{Z}_0^{T} + \Gamma'\mathcal{H}_d^{T}\}}}{\mathrm{tr}\, e^{-\beta\{[\mathcal{H}_c - \mu\mathcal{N}] + \Gamma\mathcal{Z}_0^{\Gamma} + \Gamma'\mathcal{H}_d^{\Gamma}\}}}$$

$$\mathcal{Z}_0^{T} = \mathcal{Z}_0'^{T} - \mathcal{M}_x H_1$$

$$\mathcal{H}_d^{T} = \sum_{m=-2}^{+2} \mathcal{H}_d^{m} e^{i m \omega t}$$

$\mathcal{H}_d^{m}$:termes de l'hamiltonien dipolaire faisant varier la composante $\mathcal{M}_z$ de m unités.

Dans l'expression IX. 4, on a supposé que la température $\frac{1}{k\beta\Gamma}$ de l'énergie Zeeman d'une part, la température $\frac{1}{k\beta\Gamma'}$ de l'énergie dipolaire d'autre part, était différente de celle du réseau $\frac{1}{k\beta} = T$

Si la première hypothèse est raisonnable ($\Gamma \neq 1$) dans la mesure où $\mathcal{Z}_0$ est une constante du mouvement ($\left[\mathcal{Z}_0^{T}, \mathcal{H}_c\right] = 0$, $\left[\mathcal{Z}_0, \mathcal{H}_d^{T}\right] \sim 0$) la deuxième hypothèse est sujette à caution car $\mathcal{H}_d^{T}$ n'est pas une constante du mouvement ($\left[\mathcal{H}_d^{T}, \mathcal{H}_c\right] \neq 0$). Nous la conserverons néanmoins pour l'instant, quitte à la rejeter plus tard.

En utilisant le développement :

$$e^{-\beta(\mathcal{A}+\mathcal{B})} = e^{-\beta\mathcal{A}}\left\{1 - \int_0^{\beta} d\lambda\, \mathcal{B}(\lambda) + \int_0^{\beta} d\lambda \int_0^{\lambda} d\lambda'\, \mathcal{B}(\lambda)\mathcal{B}(\lambda') + \cdots\right\}$$

$\mathcal{A}, \mathcal{B}$ opérateurs quelconques

$$\mathcal{B}(\lambda) = e^{\lambda\mathcal{A}}\mathcal{B}e^{-\lambda\mathcal{A}}$$

on obtient alors pour l'opérateur densité en s'arrêtant au second ordre :

IX.5 $$\rho^T \sim \rho_1\left\{1-\int_0^\beta d\lambda\left[\Gamma\mathcal{Z}_0^T+\Gamma'\mathcal{H}_d^T(\lambda)\right]+\int_0^\beta d\lambda\int_0^\lambda d\lambda'\left[\Gamma\mathcal{Z}_0^T+\Gamma'\mathcal{H}_d^T(\lambda)\right]\left[\Gamma\mathcal{Z}_0^T+\Gamma'\mathcal{H}_d^T(\lambda')\right]\right\}$$

où $$\rho_1=\frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_c-\mu\mathcal{N})}}{\mathrm{tr}\,e^{-\beta(\mathcal{H}_c-\mu\mathcal{N})}}$$

représente l'opérateur densité d'un système d'électrons sans interaction.

Pour que le développement précédent soit valable, il faut supposer :

$$\Gamma',\Gamma \ll 1$$

sinon, $\Gamma' = 1$ par exemple, $\mathcal{H}_d^T$ doit être incorporé à l'opérateur $\mathcal{H}_c-\mu\mathcal{N}$

On voit immédiatement que les composantes M_X^T M_Y^T M_Z^T de l'aimantation $\vec{M}^T$ dans le référentiel tournant valent :

$$M_X^T = \mathrm{tr}\,\rho^T\mathcal{M}_X \sim \Gamma\beta\,\mathrm{tr}\,\mathcal{M}_X^2\rho_1 H_1$$

$$M_Y^T = \mathrm{tr}\,\rho^T\mathcal{M}_Y \sim 0$$

$$M_Z^T = \mathrm{tr}\,\rho^T\mathcal{M}_Z \sim \Gamma\beta\,\mathrm{tr}\,\mathcal{M}_Z^2\rho_1\Delta H$$

Ces équations peuvent s'écrire sous forme condensée :

IX.6 $$\vec{M}^T = \langle\vec{\mathcal{M}}\rangle^T = \Gamma\ \mathrm{tr}\,\beta\mathcal{M}_Z^2\ \rho_1\ \vec{H}_e$$

C'est l'expression de la loi de Curie dans le système d'axes tournants où le champ $\vec{H}_e$ a pour composantes $(H_1, 0, \Delta H)$.

En effet (voir appendice B) la susceptibilité de Pauli (indépendante de la température) s'écrit :

$$X_0 = \mathrm{tr}\,\mathcal{M}_Z^2\,\beta\,\rho_1$$

d'où :

$$\vec{M}^T = X_0\ \frac{T}{T_S}\ \vec{H}_e$$

T, T_S températures du réseau et de l'énergie Zeeman.

Dans ces conditions, on voit qu'on aboutit au même formalisme que REDFIELD et PROVOTOROV. On peut en particulier définir un champ local H_L de la même manière que dans le cas des électrons localisés en écrivant :

$$\frac{\langle \mathcal{H}_d \rangle^T_T}{H_L^2} = \frac{\langle \mathcal{Z}_o \rangle^T_T}{H_e^2} = \mathrm{tr}\,\rho^T \mathcal{M}_z$$

IX.7

$$H_L^2 = \frac{\mathrm{tr}\,\rho^T \mathcal{H}_d^T}{\mathrm{tr}\,\rho^T \mathcal{M}_z} \sim \frac{\Gamma'}{\Gamma} \frac{\int_o^\beta \mathrm{tr}[\rho_1 \mathcal{H}_d^T(\lambda)\mathcal{H}_d^T]\,d\lambda}{\beta\,\mathrm{tr}\,\rho_1 \mathcal{M}_z^2}$$

Cette expression généralise l'expression IX.1 de REDFIELD.

Pour des électrons localisés :

$$\mathcal{H}_d(\lambda) = \mathcal{H}_d \quad \text{et} \quad \rho_1 = 1$$

Dans le cas d'une température de spin unique $\Gamma' = \Gamma$ et IX.7 se réduit à IX.1

Le fait d'avoir supposé que l'énergie dipolaire avait une température $\frac{1}{k\beta\Gamma'}$ différente de celle du réseau conduit à montrer que les interactions dipolaires entre les électrons de conduction interviennent dans la largeur de la raie de résonance. Ceci est en contradiction avec les conclusions théoriques de PINES et SLICHTER (16).

L'intêrêt d'avoir néanmoins développé le formalisme ci-dessus (qui reste valable lorsque $\Gamma' = 1$: on a alors $H_L = 0$) pour les électrons de conduction est de montrer qu'on peut utiliser le même formalisme et les mêmes méthodes expérimentales pour mesurer par exemple H_L que pour les électrons localisés.

Une mesure directe de H_L est en effet possible par une méthode de passage adiabatique rapide qui découple les spins du réseau (SOLOMON et EZRATTY (32)). On peut donc mesurer directement l'influence des interactions dipolaires sur la résonance électronique des électrons de conduction et prouver ainsi, si l'on obtient pour H_L une valeur nulle, que la largeur de la raie de résonance est dûe uniquement à la relaxation spin-réseau. C'est ce que nous ferons dans la deuxième partie de ce chapitre.

Cette valeur du champ local permettra d'utiliser pour les métaux les expressions IX.2 et IX.3. En ajustant les paramètres αH_L^2 t_1, t_{1x} il serait possible d'exprimer les variations expérimentales de $1 \Big/ \left(\frac{dX'}{d\Delta H}\right)_{\Delta H = 0}$ (fig.21) et des différentes largeurs de raie (fig.22 à 29) avec H_I^2. En effet à partir des relations IX.2 et IX.3 on obtient :

$$\frac{1}{\left(\frac{dX'}{d\Delta H}\right)_{\Delta H = 0}} \div (1 + \gamma^2 t_1 t_2 H_1^2) \frac{\alpha H_L^2 + \frac{t_1}{t_{1x}} H_1^2}{\alpha H_L^2 + \frac{t_1}{t_2} H_1^2}$$

$$\Delta_d^2 = \left(\frac{1}{\gamma^2 t_2^2} + \frac{t_1}{t_2} H_1^2\right) \frac{\frac{t_1}{t_{1x}} H_1^2 + \alpha H_L^2}{\frac{t_1}{t_2} H_1^2 + \alpha H_L^2}$$

Ces expressions ne varient pas linéairement avec H_1^2 lorsque $t_{1x} \neq t_2$ et $H_L^2 \neq 0$

Mais on déduit de cette théorie les mêmes variations linéaires de $\frac{H_1}{Y}$ avec H_1^2 que celles prévues par BLOCH. Cela n'est pas vérifié par l'expérience (fig.I5 à I9).

De façon à éclaircir le problème, nous allons entreprendre la mesure directe du champ local grâce aux expériences suivantes.

II.- MESURE du CHAMP LOCAL

A/ Méthode de SOLOMON et EZRATTY (32)

Le second harmonique du signal de dispersion en quadrature avec la modulation $H_m \sin(\gamma h_m t)$ possède au moins deux zéros distants du centre de ΔS_x (fig.30). Nous étudierons les variations de ΔS_X^2 avec H_1^2 dans les conditions suivantes :

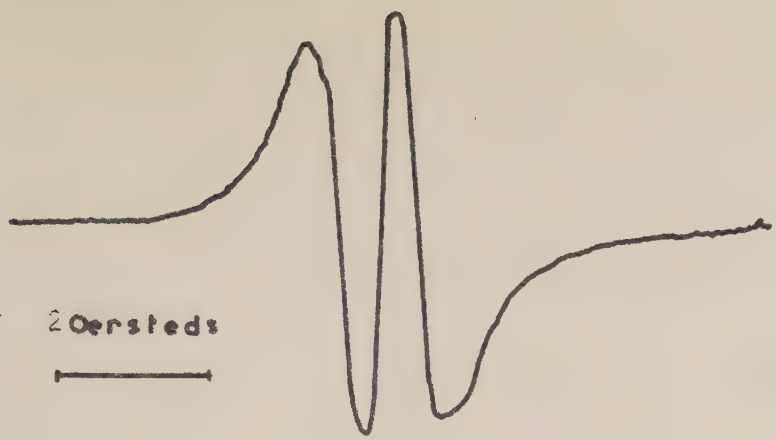


Fig 30

2ème harmonique LiF n° 2'

$\nu_m = 1$ Mhz $H_1 \simeq 0{,}65$ Oersted

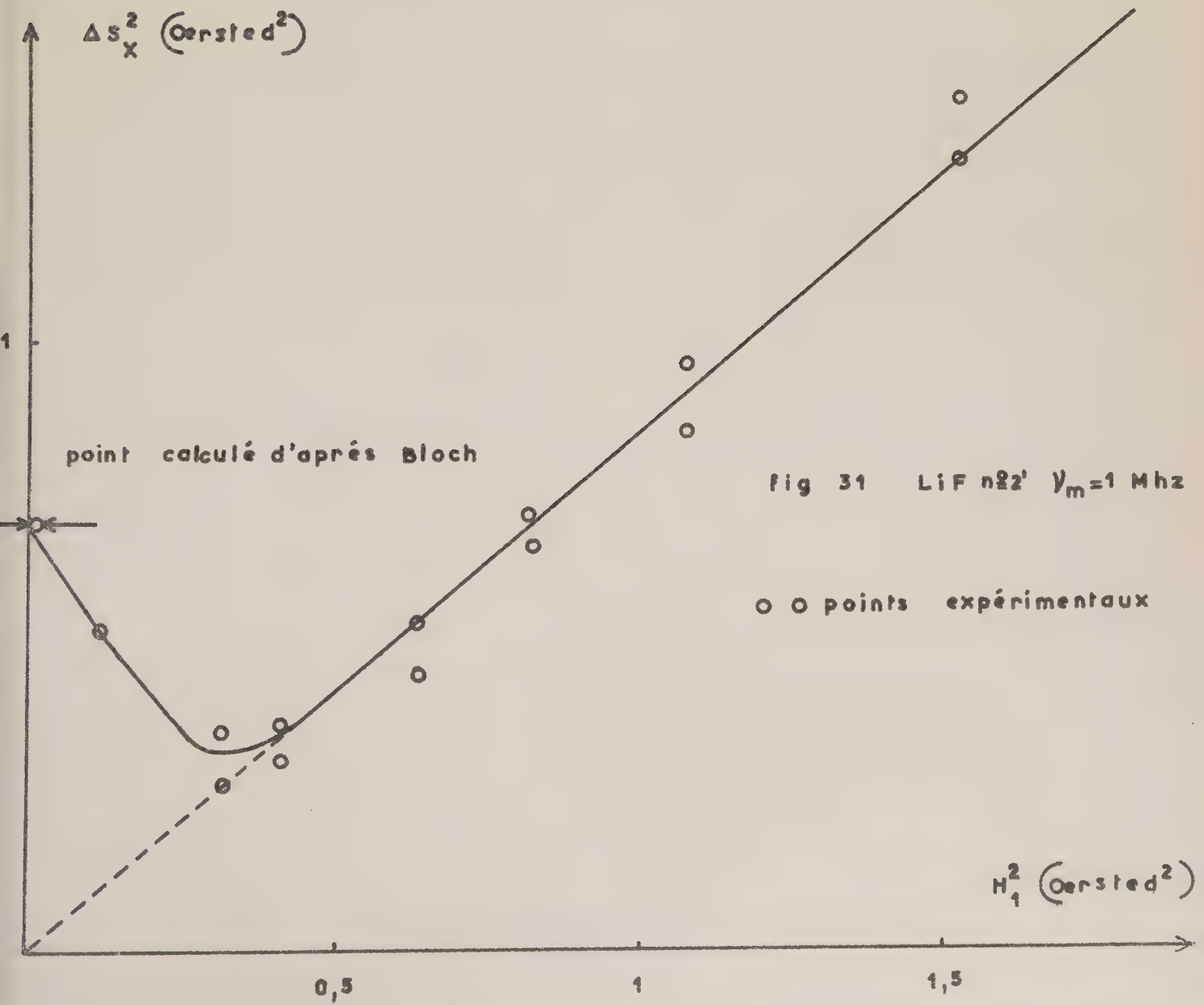


Fig 31 LiF n°2' $\nu_m = 1$ Mhz

o o points expérimentaux

a) $\frac{1}{\gamma t_1} \ll h_m \ll \sqrt{H_L^2 + H_1^2}$ isolement du réseau et établissement d'une température de spin.

b) $h_m H_m \ll H_1^2$ passage adiabatique

c) $H_1 \gg \frac{1}{\gamma \sqrt{t_1 t_2}}$ saturation

d) $H_m \ll \sqrt{\frac{H_1^2 + H_L^2}{2}}$ modulation faible

SOLOMON et EZRATTY ont montré qu'alors :

$$\Delta S_X^2 = \frac{1}{2} (H_1^2 + H_L^2)$$

H_L^2 est égal au double de l'ordonnée à l'origine. Sur les échantillons à raie fine 2 et 3, nous avons obtenu des ordonnées à l'origine nulles et des pentes supérieures à $\frac{1}{2}$ (fig.31)

Nous expliquerons ces résultats par un champ local nul (ou très faible) et un mauvais isolement entre le réseau et les spins, la condition :

$$\frac{1}{\gamma t_1} \ll h_m$$

étant difficile à remplir.

Lorsque le champ local est très faible, les interactions spin-spin sont négligeables, t_2 est équivalent à t_{1x} et les relations IX.3 sont identiques à celles de Bloch. Cela revient à admettre pour l'énergie dipolaire une température égale à celle du réseau et à ne tenir compte de l'hamiltonien dipolaire que dans l'interaction spin-réseau. C'est tout à fait conforme aux conclusions de SLICHTER et PINES [16].

Nous pouvons donc chercher à vérifier que nos résultats expérimentaux (fig.31) s'accordent avec la solution en passage rapide des équations de Bloch. Nous allons utiliser la méthode développée par HALBACH [28], HUBBARD et ROWLAND [29].

B/ Résolution des équations de Bloch en passage rapide.

Les composantes M_x^T, M_y^T et M_z de l'aimantation dans le référentiel tournant à la vitesse angulaire ω satisfont selon BLOCH (26) aux relations suivantes :

$$\frac{dM_x^T}{dt} + \frac{M_x^T}{t_2} + \Delta\omega\, M_y^T = 0$$

$$\frac{dM_y^T}{dt} + \frac{M_y^T}{t_2} - \Delta\omega\, M_x^T = -\gamma H_1 M_z$$

$$\frac{dM_z}{dt} - \gamma H_1 M_y^T + \frac{M_z - M_0}{t_1} = 0$$

avec :

$\Delta\omega = \gamma\Delta + \gamma H_m \sin \omega_m t$ $\quad$ Δ modulation lente de $\overrightarrow{H_0}$

Introduisons avec HALBACH les quantités sans dimension

$$U = \frac{M_x^T}{M_0} \qquad V = \frac{M_y^T}{M_0} \qquad W = \frac{M_z}{M_0}$$

$$h = \gamma t_2 H_1 \qquad k = \gamma t_2 H_m \qquad D = \gamma t_2 \Delta$$

$$\tau = \frac{t}{t_2} \qquad a = \frac{t_2}{t_1} \qquad \Omega = \omega_m t_2$$

et décomposons U, V et W en série de Fourier

$$U = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} U_n e^{-in\Omega\tau} \qquad V = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n e^{-in\Omega\tau} \qquad W = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} W_n e^{-in\Omega\tau}$$

Les coefficients de chaque puissance de $e^{-i\Omega\tau}$ étant identiquement nuls nous obtenons :

$$U_0 + D V_0 - i\frac{k}{2} V_1 + i\frac{k}{2} V_{-1} = 0$$

$$V_0 - D U_0 + i\frac{k}{2} U_1 - i\frac{k}{2} U_{-1} + h W_0 = 0$$

$$W_0\, a \qquad - h V_0 = a$$

$$U_n(1-i\,n\,\Omega) + DV_n + i\,\frac{k}{2}\,V_{n-1} - i\,\frac{k}{2}\,V_{n+1} = 0$$

$$V_n(1-in\,\Omega) - DU_n - i\,\frac{k}{2}\,U_n + i\,\frac{k}{2}\,U_{n+1} + h\,W_n = 0$$

$$W_n\,(1-i\,n\,\Omega) \qquad\qquad - hV_n = 0$$

Nous en déduisons les relations de symétrie auxquelles satisfont les termes U_n, V_n et W_n :

$$U_n(-h)=-U_n(h) \quad V_n(-h)=-V_n(h) \quad W_n(-h)=W_n(h)$$

$$U_n(-k)=(-1)^n\,U_n(k) \quad V_n(-k)=(-1)^n V_n(k) \quad W_n(-k)=(-1)^n\,W_n(k)$$

$$U_n(-D)=(-1)^{n+1}U_n(D) \quad V_n(-D)=(-1)^n V_n(D) \quad W_n(-D)=(-1)^n W_n(D)$$

Puis en développant U_n, V_n et W_n suivant les puissances de k (28-29)

$$U_n=\sum_{\xi=0}^{\infty} U_{n,\xi}k^{\xi} \qquad V_n=\sum_{\xi=0}^{\infty} V_{n,\xi}\,k^{\xi} \qquad W_n=\sum_{\xi=0}^{\infty} W_{n,\xi}\,k^{\xi}$$

nous obtenons pour les termes U et V :

$$U_{o,o} + D\,V_{o,o} = 0$$

$$V_{o,o}\left(1-\frac{h^2}{a}\right) - DV_{o,o} = -h$$

$$U_{n,\xi}\,(1-in\,\Omega) + DV_{n,\xi} = -\frac{i}{2}\,V_{n-1,\xi-1} + \frac{i}{2}\,V_{n+1,\xi-1}$$

$$V_{n,\xi}\left(1-i\,n\,\Omega + \frac{h^2}{a-i\,n\,\Omega}\right) - D\,U_{n,\xi} = +\frac{i}{2}\,U_{n-1,\xi-1} - \frac{i}{2}\,U_{n+1,\xi-1}$$

Ces équations et les relations de symétrie entraînent la disparition des termes $V_{n,\xi}$ et $U_{n,\xi}$ si $\xi < |n|$

Nous pouvons expliciter U_2, V_2, U_2 et V_{-2} en admettant que k est suffisamment faible pour qu'ils se réduisent aux premiers termes du développement :

$$U_2 \sim k^2\,U_{2,2} \qquad V_2 \sim k^2\,V_{2,2} \qquad \text{si } H_m \ll \frac{1}{\gamma t_2}$$

$$U_{-2} \sim k^2\,U_{-2,2} \qquad V_{-2} \sim k^2\,V_{-2,2}$$

On constate que :

$$U_{-2,2} = U^*_{2,2}$$

$$V_{-2,2} = V^*_{2,2}$$

si bien que le champ de modulation étant de la forme $H_m \sin \tau$, $I_m(U_{2,2})$, $I_m(V_{2,2})$, $R_e(U_{2,2})$, $R_e(V_{2,2})$ séront au facteur $2k^2M_0$ près les composantes de la dispersion et de l'absorption respectivement en phase et en quadrature avance avec le champ de modulation (38).

$$U_{22} = \frac{hD\left\{(2-i\Omega)(1-2i\Omega+\frac{h^2}{a-2i\Omega})+1-i\Omega+\frac{h^2}{a-i\Omega}-D^2\right\}}{4\,(D^2+1+\frac{h^2}{a})\left[D^2+(1-i\Omega)(1-i\Omega+\frac{h^2}{a-i\Omega})\right]\left[D^2+(1-2i\Omega)(1-2i\Omega+\frac{h^2}{a-2i\Omega})\right]}$$

De façon à être dans les mêmes conditions que SOLOMON et EZRATTY (32) pour la théorie de REDFIELD (31), nous allons imposer les conditions supplémentaires suivantes :

$h^2 \gg a$ soit $\gamma^2 t_1 t_2 H_1^2 \gg 1$ saturation

$\Omega \gg a$ soit $h_m \gg \frac{1}{\gamma t_1}$ passage rapide

$H_m h_m \ll H_1^2$ passage adiabatique (or $H_m \ll \frac{1}{\gamma t_2}$)

L'expression de U_{22} se simplifie notablement si $t_1 = t_2$ soit $a = 1$. Nous vérifierons qu'il en est ainsi pour nos échantillons. Les conditions précédentes se réduisent alors à:

$$H_m \ll \frac{1}{\gamma t} \ll h_m \ll H_1$$

La partie réelle de U_{22} s'annule alors pour

$$D^2 \sim \frac{h^2}{2} \qquad \text{soit} \quad \Delta S_x^2 \sim \frac{1}{2} H_1^2$$

Mais en fait les conditions ne sont pas bien remplies, en particulier la condition $\Omega \gg 1$. $R_e(U_{22})$ s'annule pour:

$$\Delta S_x^2 \sim H_1^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{1+\Omega^2} + \frac{3/4}{1+4\ \Omega^2}\right) + \varepsilon$$

Dans les expériences réalisées, la pente est comprise entre 0,5 et 1 alors que l'ordonnée à l'origine ε demeure négligeable.

Puisque le champ local est nul, l'interprétation de toutes nos mesures de saturation reste à faire. De toute manière, même un champ local différent de zéro ne justifie ni le comportement de $\frac{H_1}{Y}$ ni l'allure non lorentzienne des raies de résonance. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier le rôle d'une distribution des temps de relaxation et voir combien il estprépondérant. Nous pouvons remarquer que ce rôle devrait être nul dans les manipulations de passage rapide puisque le système de spin est isolé du réseau. En fait la condition

$$\frac{1}{\gamma t_1} \ll h_m$$

sera difficile à remplir pour toute la gamme des temps de relaxation. Quoiqu'il en soit, la distribution aura évidemment beaucoup moins d'effet en passage rapide qu'en passage lent.

C H A P I T R E X

DISTRIBUTION DES TEMPS DE RELAXATION

Pour réduire les métaux en microparticules, nous avons utilisé différents procédés qui ont tous plus ou moins les inconvénients suivants :

- la pureté des particules varie avec le procédé utilisé
- certaines méthodes détériorent la structure du réseau
- les particules ont des formes diverses
- leurs dimensions seront distribuées autour d'une ou plusieurs valeurs moyennes.

Cela peut se manifester comme nous avons essayé de le mettre en évidence par une distribution des facteurs de Landé, mais aussi. comme nous allons l'envisager, par une distribution des temps de relaxation puisque ceux-ci peuvent dépendre du rayon des particules.

I°.- EFFET d'une DISTRIBUTION des TEMPS de RELAXATION sur la FORME de RAIE .

D'après III.3 et III.4, le temps de relaxation transversal s'écrit :

$$\frac{1}{t_2} = \frac{1}{t'_2} + \frac{1}{t_s} \quad \text{avec} \quad t_s = \frac{4V}{\mathcal{E} v_F S}$$

Nous admettrons pour les particules une forme sphérique de rayon r :

$$t_s = \frac{4r}{3\mathcal{E} v_F}$$

Une distribution des tailles des particules correspond à une distribution des temps de relaxation $t_2(r)$. Définissons $u(r)\,dr$ comme le nombre de particules par unité de volume d'échantillon dont le rayon est compris entre r et r + dr.

Bien que cela ne soit pas essentiel, nous pouvons normaliser u (r) en définissant V' comme le volume total de métal par unité de volume de l'échantillon.

$$\frac{4\Pi}{3}\int_0^\infty r^3\, u\,(r)\, dr = V'$$

Nous admettrons que la distribution des facteurs de Landé est très étroite et que chaque particule a une raie Lorentzienne satisfaisant les équations de Bloch (IV.3). Enfin nous supposerons le rapport :

$$\frac{t_1\,(r)}{t_2\,(r)} = a$$

indépendant de r.

Les particules de rayon compris entre r et r + dr ont pour volume :

$$\frac{4\Pi}{3}\, r^3 u\,(r)\, dr$$

et, d'après IV.2 contribuent à X' pour la quantité

$$-\frac{1}{2}\,\omega_o\;\; X_o \gamma \Delta H \frac{4\Pi}{3}\,\frac{t_2^2(r)\, r^3\, u\,(r)\, dr}{1+\gamma^2\, t_2^2\,(r)\left[H^2+ aH_1^2\right]} \qquad \text{avec } \gamma\Delta H=\Delta\omega$$

Si u (r) n'est pas normalisée, X' vaut :

X.1
$$X'=-\frac{1}{2}\, V'\,\omega_o\, X_o\,\gamma\Delta H\;\frac{\displaystyle\int_0^\infty \frac{t_2^2\,(r) r^3\, u\,(r)\, dr}{1+\gamma^2\, t_2^2\,(r)\left[\Delta H^2+aH_1^2\right]}}{\displaystyle\int_0^\infty r^3\, u\,(r)\, dr}$$

X.2
$$X'' = \frac{1}{2}\, V'\;\omega_o\;\; X_o\;\frac{\displaystyle\int_0^\infty \frac{t_2(r) r^3 u\,(r)\, dr}{1+\gamma^2\, t_2^2\,(r)\left[\Delta H^2+aH_1^2\right]}}{\displaystyle\int_0^\infty r^3\, u\;\;(r)\, dr}$$

Les dérivées de ces expressions s'écrivent :

X.3
$$\frac{dX'}{d\Delta H} = -\frac{1}{2\;\; A_o}\, V'\omega_o\, X_o\,\gamma \int_0^\infty \frac{t^2(r)\left[1+\gamma^2 t^2(r)\;\left(aH_1^2-\Delta H^2\right)\right] r^3 u(r)\, dr}{\left\{1+\gamma^2\, t_2^2\left[\Delta H^2+\;\; a\, H_1^2\right]\right\}^2}$$

X.4
$$\frac{dX''}{d\Delta H} = \frac{V'}{2A_o}\,\omega_o X_o\,\gamma^2\Delta H \int_0^\infty \frac{t_2^3\,(r)\; r^3\; u(r)\, dr}{\left\{1+\gamma^2 t_2^2\left[\Delta H^2+\; a\, H_1^2\right]\right\}^2} \qquad \text{avec } A_o = \int_0^\infty r^3 u(r) dr$$

La plus simple de ces intégrales est celle de l'absorption (X.2) où ΔH n'apparaît que dans le terme $\Delta H^2 + a H_1^2$. En posant :

$$X''(\Delta H, H_1) = 1^u_{t_2} (\Delta H^2 + a H_1^2)$$

les indices u et t_2 rappelant que la fonction 1 dépend des fonctions u (r) et t_2 (r) nous voyons que :

pour H_1 donné ~ 0 $\qquad X'' = 1^u_{t_2} (\Delta H^2)$

à la résonance $\qquad X'' = 1^u_{t_2} (a H_1^2)$

Nous pourrons donc déduire l'amplitude de X" à la résonance pour $\overrightarrow{H_1}$ quelconque de la forme de l'absorption en champ $\overrightarrow{H_1}$ nul en ajustant le paramètre a. Il sera même possible d'obtenir les formes de raie en champ $\overrightarrow{H_1}$ quelconque :

$$X''(\Delta H, H_1) = 1^u_{t_2} (\Delta H^2 + a H_1^2) = X'' \left(\sqrt{\Delta H^2 + a H_1^2}, 0\right)$$

Pour confronter ces résultats avec l'expérience, nous allons procéder de la manière suivante. Après avoir intégré les dérivées des raies d'absorption, nous allons les reproduire non plus en fonction de ΔH mais de ΔH^2. Cependant, il faut remarquer que les signaux enregistrés ne sont pas proportionnels à X" (ΔH, H_1) mais à H_1 X"(ΔH, H_1). Ils valent donc :

pour $H_1 = H_{1_0} \sim 0$ $\qquad K H_{1_0} X''(\Delta H, 0)$

pour $H_1 \neq 0$ $\qquad K H_1 X''(\Delta H, H_1) = K H_1 X'' \left(\sqrt{\Delta H^2 + a H_1^2}, 0\right)$

Connaissant H_1 et H_{1_0} nous pourrons déduire la raie d'absorption en champ $\overrightarrow{H_1}$ quelconque de celle en champ $H_1 = H_{1_0}$ en translatant l'axe des ordonnées de $a H_1^2$ et en multipliant l'amplitude par le rapport H_1/H_{1_0} . Il suffit d'ajuster la valeur du paramètre 'a' en comparant la raie ainsi obtenue à celle intégrée à partir de l'enregistrement en champ $\overrightarrow{H_1}$.

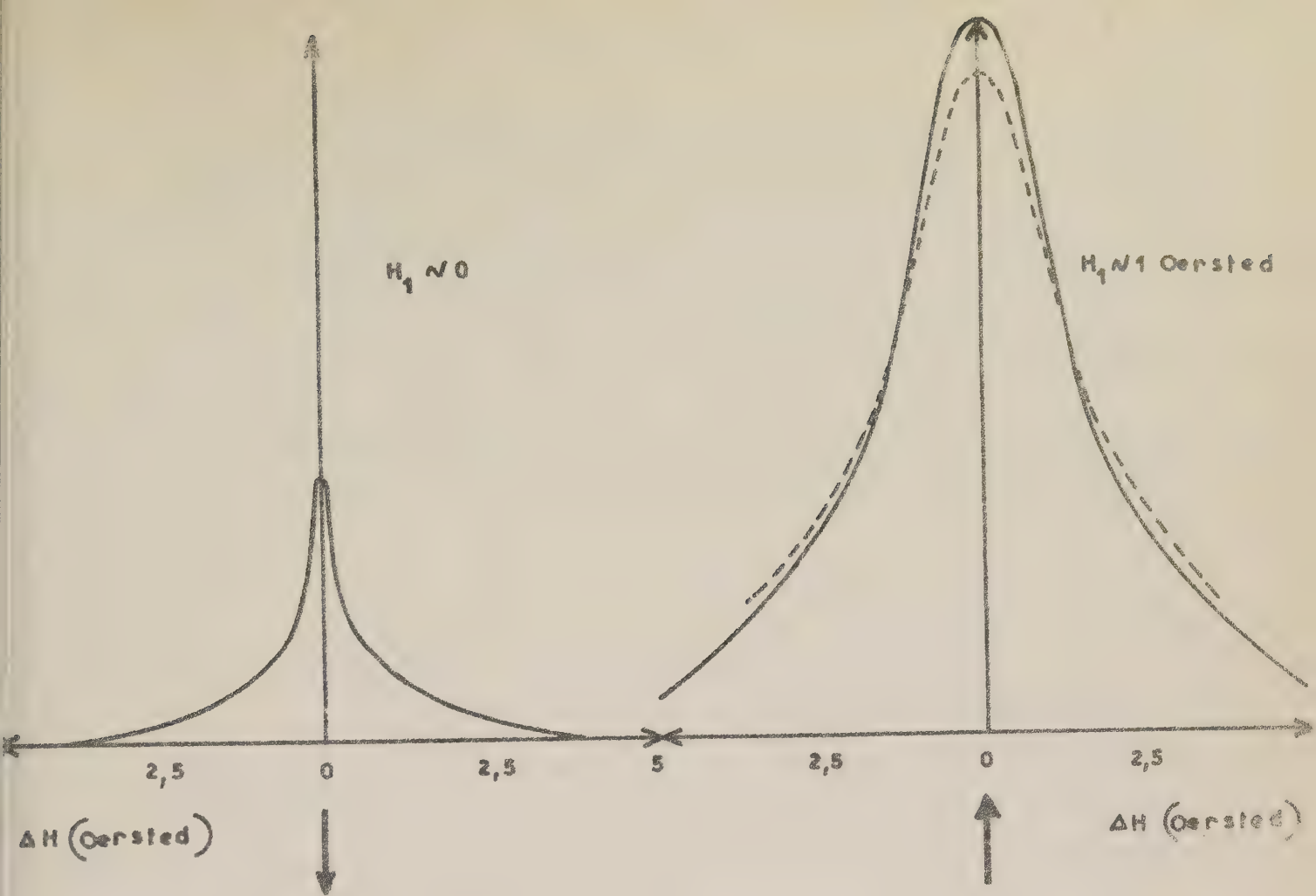
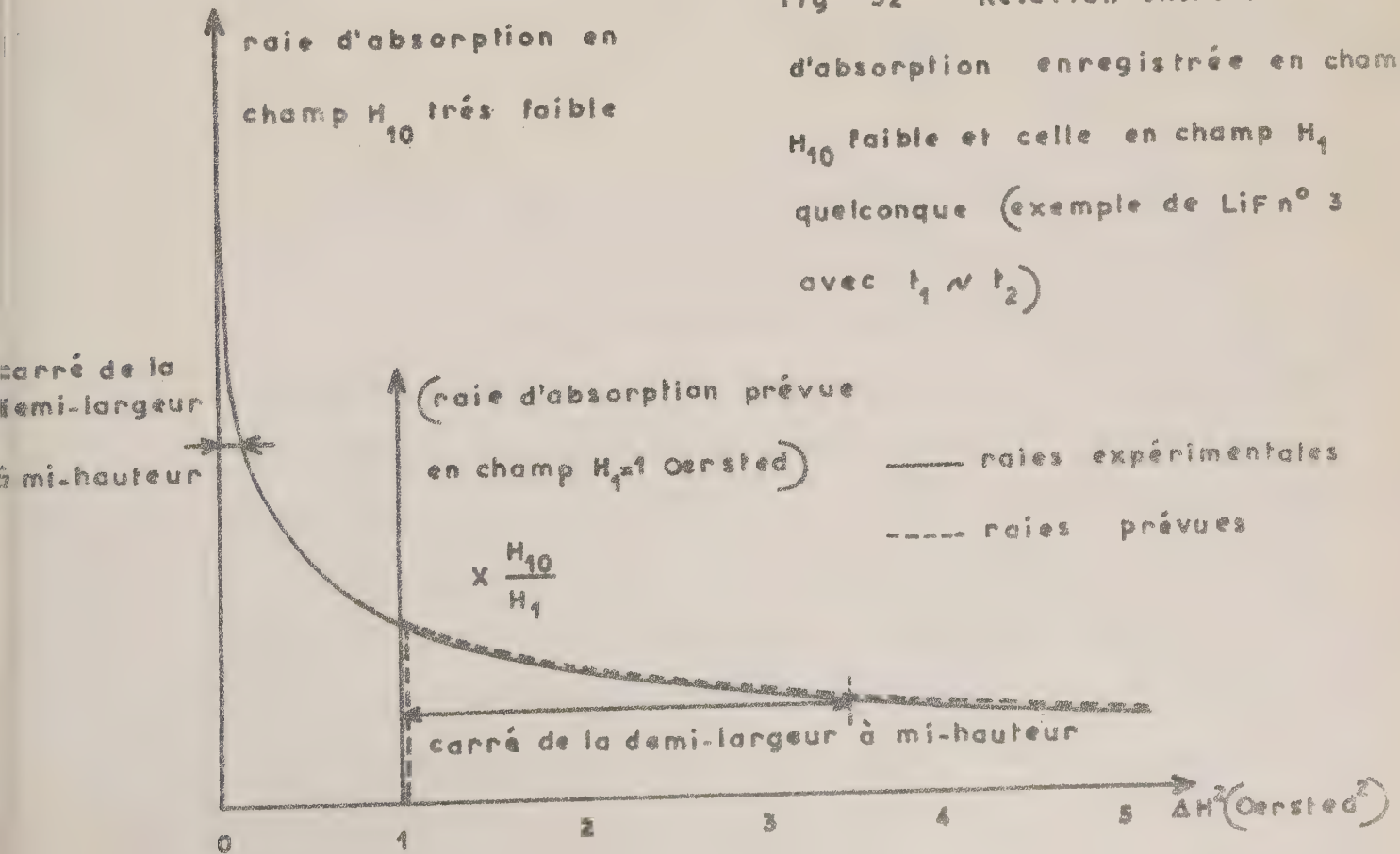


fig 32 Relation entre la raie d'absorption enregistrée en champ H_{10} faible et celle en champ H_1 quelconque (exemple de LiF n° 3 avec $t_1 \sim t_2$)



En fait, nous chercherons surtout par cette méthode à reconstituer point par point les courbesccaractéristiques de saturation : H_1/Y et Δa^2 en fonction de H_1^2 .

$$\frac{H_1}{Y} = \frac{H_{1_0}}{K H_{1_0} X'' (\sqrt{a} H_1, 0)} \div \frac{1}{(X'')_{\Delta H=0}}$$

Les variations de H_1/Y avec H_1^2 sont proportionnelles à l'inverse de la forme de raie. Il suffit d'ajuster "a" de même que pour la fonction Δ_a^2 de H_1^2 .

Il est apparu que "a" devait être égal à l'unité dans tous les cas étudiés (c'est à dire $t_1 = t_2$ pour chaque globule).

Nous avons relié la non linéarité des courbes de saturation aux formes non lorentziennes des raies en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible. Les ailes de ces raies décroissent de façon plus lorentzienne lorsqu'on s'éloigne de leur centre. Cela explique qu'en champ $\overrightarrow{H_1}$ fort la forme des raies d'absorption se rapproche du modèle lorentzien.

Il n'y a pas toujours une concordance exacte entre les courbes obtenues par les deux voies différentes. L'écart, toujours dans le même sens, pourrait être supprimé si l'on prenait $a < 1$, ce qui n'est pas possible. Il provient vraisemblablement d'une erreur systématique dans l'étalonnage de $\overrightarrow{H_1}$ ou de ΔH qui apparaît lorsqu'on remplace ΔH^2 par $a H_1^2$.

Nous avons pu expliquer le comportement anormal des courbes représentatives de H_1/Y, ce que nous n'avions pas encore fait. Puisque nous justifions en même temps les variations de Δ_a^2 avec H_1^2 , nous pouvons penser que la distribution des facteurs de Landé est négligeable et que les équations de Bloch sont vérifiées pour chaque globule. Ceci revient à dire qu'il faut poser $t_{1X} = t_2$ dans les expressions IX.2 et IX.3 , nécessité cohérente avec l'égalité de t_1 et t_2 et la nullité du champ local. Nous préciserons par la suite l'égalité de t_{1X} et de t_1.

Les expressions de X', $\frac{dX'}{d\Delta H}$, $\frac{d X''}{d \Delta H}$ ne permettent pas de trouver une relation aussi simple entre la forme des signaux en champ $\overrightarrow{H_1}$ nul et les mesures de saturation. Si $\frac{X'}{\Delta H}$ et $\frac{1}{\Delta H} \frac{d X''}{d \Delta H}$ peuvent être traités théoriquement de façon identique, l'opération devient expérimentalement beaucoup plus délicate

En prenant pour t_2 (r) une fonction simple, nous allons chercher des expressions asymptotiques des amplitudes à la résonance et des largeurs de raie.

II.- VALEURS ASYMPTOTIQUES

A/ Hypothèse sur la fonction t_2 (r)

Dans les résultats précédents, nous n'avons pas explicité les fonctions t_2 (r) et u (r) :

X.5
$$\frac{1}{t_2(r)} = \frac{3 \varepsilon V_m}{4 r} + \frac{1}{t'_2} = \frac{1}{q r} + \frac{1}{t'_2}$$

$$X' = -\frac{1}{2} \frac{V'}{A_o} \omega_o X_o \gamma \Delta H \int_0^\infty \frac{q^2 r^5 u(r) dr}{(1+\frac{qr}{t'_2})^2 + q^2 \gamma^2 r^2 \left[\Delta H^2 + a H_1^2\right]}$$

$$X'' = \frac{1}{2} V'/A_o \cdot \omega_o X_o \int_0^\infty \frac{q r^4 (1+q \frac{r}{t'_2}) u(r) dr}{(1+\frac{qr}{t'_2})^2 + q^2 \gamma^2 r^2 \left[\Delta H^2 + a H_1^2\right]}$$

Lorsque $q \frac{r}{t'_2} \ll 1$ si u (r) $\neq 0$, c'est à dire lorsque les rayons des particules sont suffisamment petits pour que la relaxation se fasse uniquement en surface, en posant :

X.6
$$b^2 = q^2 \gamma^2 \left[\Delta H^2 + a H_1^2\right]$$

nous obtenons :

X.7
$$X' = -\frac{1}{2} \frac{V'}{A_o} \omega_o X_o q^2 \gamma \Delta H \int_0^\infty \frac{r^5 u(r) dr}{1 + b^2 r^2} = x' \Delta H \int_0^\infty \frac{r^5 u(r) dr}{1 + b^2 r^2}$$

X.8 $$X'' = \frac{1}{2}\,\frac{V'}{A_o}\,\omega_o\, q\, X_o \int_0^\infty \frac{r^4\, u(r)\, dr}{1+b^2\, r^2} = x'' \int_o^\infty \frac{r^4 u(r)\, dr}{1+b^2\, r^2}$$

$$x' = -\frac{1}{2}\,\frac{V'}{A_o}\,\omega_o\, X_o\, q^2\,\gamma \qquad x'' = \frac{1}{2}\,\frac{V'}{A_o}\,\omega_o\, q\, X_o$$

Les distances entre les maxima de $\frac{dX'}{d\Delta H}$ et entre les zéros de $\frac{dX'}{d\Delta H}$ seront calculées à partir de :

X.9 $$\frac{dX'}{d\Delta H} = x' \left[\int_o^\infty \frac{r^5\, u(r)\, dr}{1+b^2\, r^2} - 2\, q^2\,\gamma^2\,\Delta H^2 \int_o^\infty \frac{r^7\, u(r)\, dr}{(1+b^2\, r^2)^2} \right]$$

X.10 $$\frac{d^2X''}{d\Delta H^2} = -2\, x''\, q^2\,\gamma^2 \left[\int_o^\infty \frac{r^6 u(r) dr}{(1+b^2 r^2)^2} - 4\, q^2\,\gamma^2\,\Delta H^2 \int_o^\infty \frac{r^8 u(r) dr}{(1+b^2\, r^2)^3} \right]$$

En prenant pour u (r) une fonction de Dirac nous retrouverons évidemment les résultats de Bloch.

B/ En champ $\overrightarrow{H_1}$ faible : $b^2\, r^2 \ll 1$

I°/ Amplitudes à la résonance :

$$(X'') \underset{\Delta H=0}{\sim} x'' \int_0^\infty r^4\, (1 - b'^2\, r^2) u(r)\, dr \quad \text{avec } b' = (b)_{\Delta H=0}$$

X.11 $$\left(\frac{1}{X''}\right)_{\Delta H=0} \sim \frac{1}{x'' \int_0^\infty r^4 u(r) dr} \left[1 + b'^2\, \frac{\int_o^\infty r^6\, u(r) dr}{\int_0^\infty r^4 u(r) dr} \right]$$

$$\left(\frac{dX'}{d\Delta H}\right)_{\Delta H=0} \sim x' \int_0^\infty r^5\, (1 - b'_2\, r^2)\, u(r)\, dr$$

X.12 $$\frac{1}{\left(\frac{dX'}{d\Delta H}\right)_{\Delta H=0}} \sim \frac{1}{x' \int_o^\infty r^5 u(r) dr} \left[1 + b'^2\, \frac{\int_o^\infty r^7\, u(r)\, dr}{\int_0^\infty r^5 u(r)\, dr} \right]$$

2°/ Largeurs de raies

Les largeurs en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible ne peuvent pas être obtenues par une telle approximation puisqu'elles sont définies par $b^2\, r^2 \sim 1$. Il faut résoudre par rapport à b^2 les équations intégrales suivantes : qui proviennent des relations IX.8, IX.9, IX.10.

$$2\int_0^\infty \frac{r^4\,u(r)\,dr}{1+b^2r^2} = \int_0^\infty r^4\,u(r)\,dr \quad \text{pour} \quad \Delta a.$$

$$\int_0^\infty \frac{r^6\,u(r)\,dr}{(1+b^2r^2)^2} = 4\,q^2\,\gamma^2\,\Delta H^2 \int_0^\infty \frac{r^8\,u(r)\,dr}{(1+b^2r^2)^3} \quad \text{pour} \quad \Delta_{pp}$$

$$\int_0^\infty \frac{r^5\,u(r)\,dr}{1+b^2r^2} = 2\,q^2\,\gamma^2\,\Delta H^2 \int_0^\infty \frac{r^7\,u(r)\,dr}{(1+b^2r^2)^2} \quad \text{pour} \quad \Delta_d$$

C/-En champ $\overrightarrow{H_1}$ fort : $b^2 r^2 \gg 1$

$$X'' = x''\left\{\frac{1}{b^2}\int_0^\infty r^2u(r)\,dr - \frac{1}{b^4}\int_0^\infty u(r)\,dr + \frac{1}{b^4}\int_0^\infty \frac{u(r)\,dr}{1+b^2r^2}\right\}$$

$$X' = x'\Delta H\left\{\frac{1}{b^2}\int_0^\infty r^3u(r)\,dr - \frac{1}{b^4}\int_0^\infty ru(r)\,dr + \frac{1}{b^4}\int_0^\infty \frac{r\,u(r)\,dr}{1+b^2r^2}\right\}$$

X.13 $$X'' \sim x''\,\frac{\int_0^\infty r^2u(r)\,dr}{b^2}\left[1 - \frac{1}{b^2}\,\frac{\int_0^\infty u(r)\,dr}{\int_0^\infty r^2u(r)\,dr}\right] \sim x''\,\frac{\left[\int_0^\infty r^2u(r)dr\right]^2 \Big/ \int_0^\infty u(r)dr}{b^2\dfrac{\int_0^\infty r^2u(r)\,dr}{\int_0^\infty u(r)dr} + 1}$$

X.14 $$X' \sim x'\Delta H\,\frac{\int_0^\infty r^3u(r)dr}{b^2}\left[1 - \frac{1}{b^2}\,\frac{\int_0^\infty r\,u(r)dr}{\int_0^\infty r^3u(r)dr}\right] \sim x'\Delta H\,\frac{\left[\int_0^\infty r^3u(r)dr\right]^2 \Big/ \int_0^\infty r\,u(r)dr}{b^2\dfrac{\int_0^\infty r^3u(r)\,dr}{\int_0^\infty r\,u(r)dr} + 1}$$

En négligeant les derniers termes de chaque expression.

Ces expressions sont de type Lorentzien.

I°/ Amplitudes à la résonance

X. 15 $$\frac{1}{(X'')_{\Delta H=0}} \sim \frac{1}{x''\int_0^\infty r^4u(r)dr}\left[\frac{\int_0^\infty r^4u(r)dr\int_0^\infty u(r)dr}{\left[\int_0^\infty r^2u(r)dr\right]^2} + b'^2\,\frac{\int_0^\infty r^4u(r)dr}{\int_0^\infty r^2u(r)\,dr}\right]$$

X.16 $$\frac{1}{\left(\frac{dX'}{d\Delta H}\right)_{\Delta H=0}} \sim \frac{1}{x'\int_0^\infty r^5u(r)dr}\left[\frac{\int_0^\infty r^5u(r)\,dr\int_0^\infty r\,u(r)\,dr}{\left[\int_0^\infty r^3u(r)\,dr\right]^2} + b'^2\,\frac{\int_0^\infty r^5u(r)\,dr}{\int_0^\infty r^3u(r)\,dr}\right]$$

2°/ Largeurs de raie

Elles se déduisent immédiatement des expressions approchées de X' et de X" (X.13) (X.14).

a) demi-largeur à mi-hauteur de X" :

X.17
$$\Delta_a^2 = \frac{1}{q^2\gamma^2 \frac{\int_o^\infty r^2 u(r)dr}{\int_o^\infty u(r)\,dr}} + a\,H_1^2$$

b) demi-distance pic à pic de $\frac{dX''}{d\,\Delta\,H}$

X.18
$$3\,\Delta_{pp}^2 = \Delta_a^2$$

c) demi-distance entre les zéros de $\frac{dX'}{d\Delta H}$

X.19
$$\Delta_d^2 = \frac{1}{q^2\gamma^2 \frac{\int_o^\infty r^3 u(r)dr}{\int_o^\infty r\,u\,(r)dr}} + a\,H_1^2$$

Le rapport $\frac{t_1}{t_2}$ peut donc être obtenu à partir des mesures de largeurs de raie en champ $\overrightarrow{H_1}$ fort. En fait, lorsque $t_{1x} \neq t_2$ les équations de Bloch ne sont plus justifiées et d'après la théorie de REDFIELD (ou celle de MOTCHANE-THEOBALD) la pente que l'on mesure vaut alors t_1/t_{1x}.

Par contre, en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible (lorsque t_2 et t_{1x} ne sont pas trop différents) et sur X" à la résonance, les équations de Bloch restent justifiées. Pour cette raison, nous avons pu nous assurer de l'égalité de t_1 et t_2, résultat en accord avec les travaux théoriques de plusieurs auteurs (I4 à 18).

Puisque, à partir des mesures de largeur de raie en champ $\overrightarrow{H_1}$ fort, la pente, voisine de l'unité, précise l'égalité de t_1 et t_{1x}, nous pouvons finalement écrire pour chaque globule : $t_1 \sim t_{1x} \sim t_2$.

Dans ces conditions, les expressions IX.2 et IX.3 se réduisent aux expressions de Bloch; nous justifions à nouveau les équations de Bloch pour chaque pa rticule (avec $t_1 = t_2$).

Enfin, si les variations de Δ_a^2 , de $\frac{3}{4}\ \Delta^2_{pp}$ et de Δ^2_d avec H_1^2 ont en champ $\overrightarrow{H_1}$ fort une asymptote de même pente unitaire, les ordonnées à l'origine de cette asymptote peuvent être légèrement différentes, ainsi que les ordonnées à l'origine des trois courbes. C'est bien ce que nous observons expérimentalement.

III.- DETERMINATION APPROCHEE de la DISTRIBUTION des RAYONS.

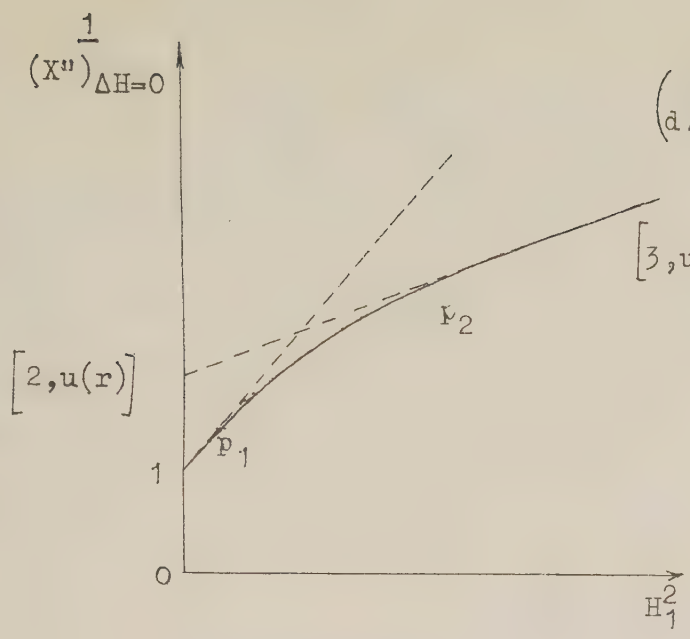
A/ Principe

Nous avons interprété tous nos résultats par l'existence d'une distribution des temps de relaxation liée à la dispersion des tailles des particules qui se manifeste d'autant plus que l'échantillon a subi un traitement thermique prolongé. Les différentes mesures de saturation envisagées dépendent des moments de la distribution u (r). A l'aide de ces moments nous essayerons de déterminer l'allure de u (r) par comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs numériques obtenues à partir des quelques modèles que nous allons étudier.

Grâce aux relations X.11, X.12, X.15 et X.16, les rapports $\frac{p_1}{p_2}$ et $\frac{p'_1}{p'_2}$ des pentes définies sur la figure 33 et les ordonnées à l'origine des asymptotes peuvent se mettre sous la forme :

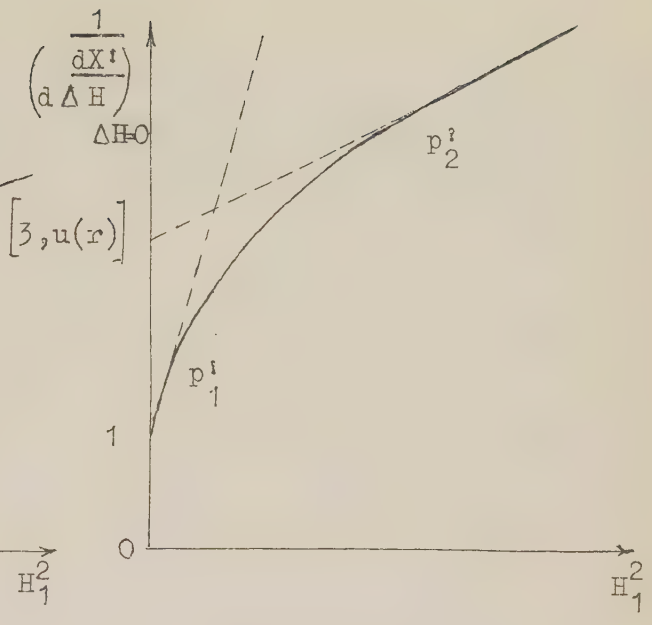
$$\frac{\int_0^\infty r^{n+2} u(r) dr \quad \int_0^\infty r^{n-2}\ u\ (r)\ dr}{\left[\int_0^\infty r^n u(r)\ dr\right]^2} = \left[n,\ u\ (r)\right] \qquad \text{X.20}$$

$$2 \leqslant n \leqslant 5$$



$\frac{p_1'}{p_2} = \left[4,\ u\ (r)\right]$

figure 33 a



$\frac{p_1'}{p_2'} = \left[5,\ u\ (r)\right]$

figure 33 b

En calculant théoriquement ces rapports X.20, nous chercherons quelle fonction u (r) correspond le mieux aux résultats trouvés expérimentalement en ajustant un paramètre relatif à sa largeur. Puis, pour obtenir les pentes p_1, p_2, p_1', p_2' nous centrerons u (r) sur le rayon r_o.

En fait, nous ne déterminerons pas numériquement r_o, mais $t_2\ (r_o)$, c'est à dire que cette méthode ne permet pas la mesure de la constante $\mathcal{E}$. En nous référant à des travaux précédents [13] concernant cette constante, nous connaîtrons l'ordre de grandeur de r_o.

Enfin, nous pourrons vérifier que les variations des largeurs de raie sont bien représentées par ce choix de la distribution u (r).

Nous nous attacherons plus particulièrement à l'exemple de l'échantillon N° 3 pour lequel nous trouvons les valeurs numériques suivantes (d'après les figures I9 et 2I) ;

LiF N° 3	p_1	p_2	p'_1	p'_2	$[3,u(r)]$	$[3,u(r)]$	$[4,u(r)]$	$[5,u(r)]$
Valeurs expérimentales	9 ± 2	I,65 $\pm$ 0,15	21 ± 3,	4,7 $\pm 0,3$	2,1 $\pm 0,3$	3,6 $\pm 0,3$	5,6 $\pm$ I,7	4,5 $\pm$ 1
valeurs théoriques	I0,5	1,95	19	4,5	2,4	3,9	5,3	5,1

TABLEAU N° 4

Les pentes à l'origine p_1 et p'_1 sont mesurées avec une précision médiocre qui se répercute sur les rapports $[4,u(r)]$ et $[5,u(r)]$. La valeur de p_2 tient compte à la fois de la courbe provenant de la forme de raie et de la courbe de saturation.

B/ Modèles de distribution.

I°/ Distributions symétriques centrées sur r_o

Pour ces distributions nous aurons intêrêt à faire le changement de variable $x = r - r_o$. Puisque u (o) doit être nul, nous pourrons pratiquement intégrer de $-\infty$ à $+\infty$ et faire apparaître les moments centrés sans dimension:

$$\frac{1}{r_o^{2n}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n}\, u(x)\, dx = Q_{2n}$$

$$\int_0^{\infty} r^n u\,(r-r_o)dr = \int_{-r_o}^{+\infty} (r_o+x)^n u\,(x)\, dx \sim \int_{-\infty}^{+\infty} (r_o+x)^n u(x)\, dx$$

si le modèle de distribution satisfait bien à la condition.

X.21 $$x^n\, u(x) \sim 0 \qquad \text{pour } x \leqslant -r_o$$

quel que soit n

Les rapports $\left[n, u(r)\right]$ s'écrivent alors :

$$\left[2, u(r)\right] = \frac{1 + 6\,Q_2 + Q_4}{(1 + Q_2)^2}$$

$$\left[3, u(r)\right] = \frac{1+10\,Q_2 + 5\,Q_4}{(1+3\,Q_2)^2}$$

$$\left[4, u(r)\right] = \frac{(1+15\,Q_2 + 15\,Q_4 + Q_6)\,(1+Q_2)}{(1 + 6\,Q_2 + Q_4)^2}$$

$$\left[5, u(r)\right] = \frac{(1+21\,Q_2+35\,Q_4+7\,Q_6)(1+3\,Q_2)}{(1+10\,Q_2 + 5\,Q_4)^2}$$

a) le plus simple modèle consiste en un créneau normalisé de largeur 2 L.

$$u(x) = \frac{1}{2L} \quad \text{si} \quad -L \leqslant x \leqslant +L$$

$$u(x) = 0 \qquad \text{si } x < -L \quad x > L$$

Il satisfait bien la condition X.21 si $L < r_o$

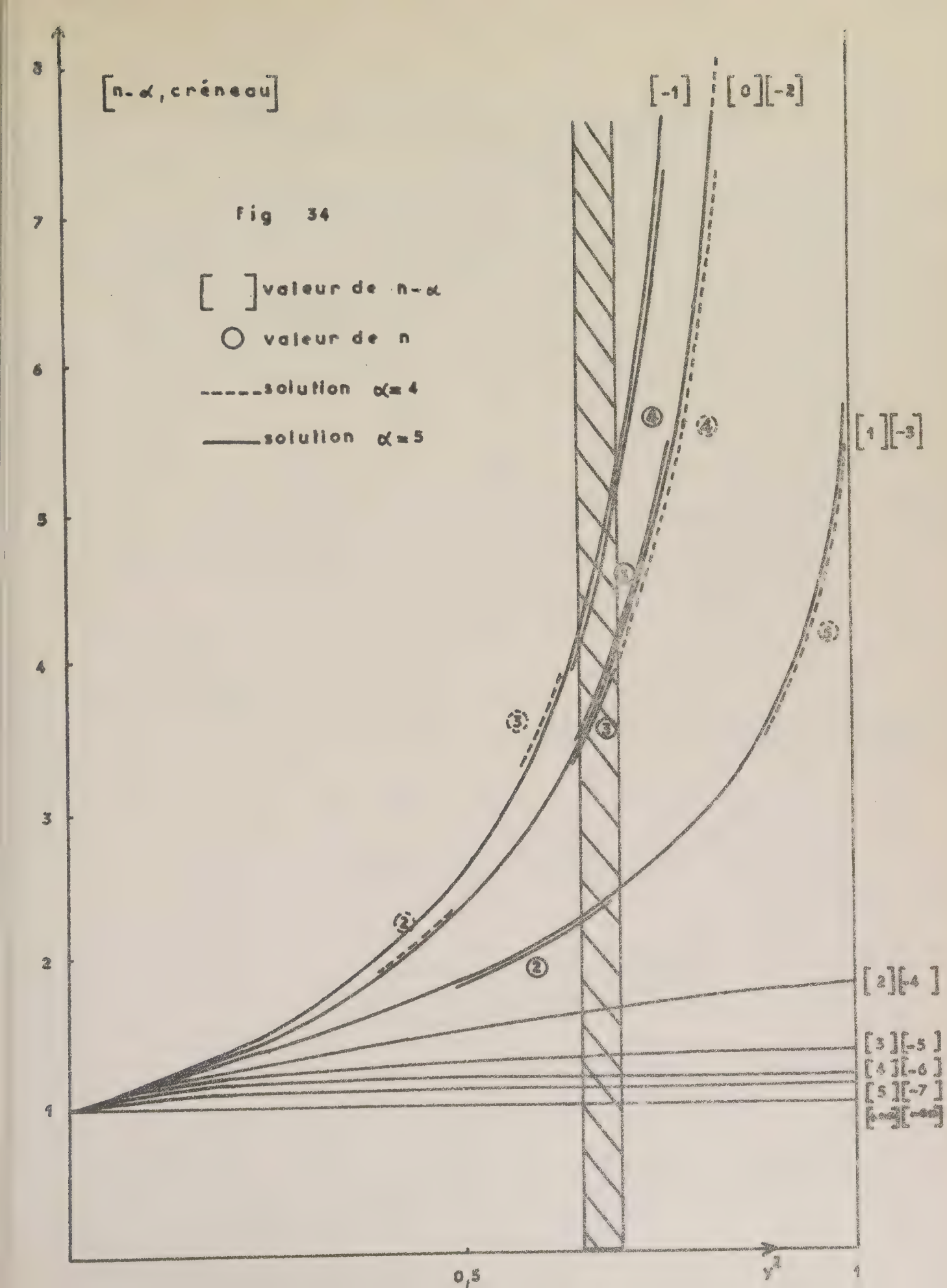
En introduisant le paramètre $y = \frac{L}{r_o}$ $\left(0 \leqslant y < 1\right)$ nous obtenons :

$$Q_{2n} = \frac{y^{2n}}{2n+1}$$

$$\left[2, \text{créneau}\right] = \frac{1+2\,y^2 + y^4/5}{(1+y^2/3)^2}$$

$$\left[3, \text{créneau}\right] = \frac{1+10/3\,y^2 + y^4}{(1+y^2)^2}$$

$$\left[4, \text{créneau}\right] = \frac{(1+5\,y^2+3\,y^4+y^6/7)\,(1+y^2/3)}{(1+2\,y^2 + y^4/5)^2}$$


[n-α, créneau]
Fig 34
[ ] valeur de n-α
○ valeur de n
_____ solution α=4
——— solution α=5
[-1]
[0][-2]
[1][-3]
[2][-4]
[3][-5]
[4][-6]
[5][-7]
8
7
6
5
4
3
2
1
0,5
y²
1

$$\left[5, \text{créneau}\right] = \frac{(1 + 7\,y^2 + 7\,y^4 + y^6)\,(1 + y^2)}{(1 + \frac{10}{3}\,y^2 + y^4)^2}$$

Les variations de ces rapports avec y^2 sont représentées sur la courbe 34. Leurs valeurs demeurant inférieures à 1,8, ce modèle de créneau ne peut convenir à l'échantillon N° 3. Néanmoins, ces rapports croissant lorsque n décroît, nous essayerons d'obtenir des valeurs plus grandes en prenant pour u(r) le produit d'un créneau par une fonction du type.

$$\frac{1}{r^\alpha}$$

b) Une fonction de Lorentz ne convenant pas car les intégrales divergeraient, nous pouvons essayer une gaussienne normalisée :

$$u(r) = \frac{1}{L\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{x^2}{2L^2}} \quad \text{centrée sur } r_o$$

à la condition $L \ll r_o$

Nous obtenons :

$$Q_{2n} = \frac{2^n}{\sqrt{\pi}}\,\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) y^{2n} \qquad \Gamma \text{ fonction eulerienne}$$

$$Q_2 = y^2 \qquad Q_4 = 3\,y^4 \qquad Q_6 = 15\,y^6$$

$$\left[2, \text{gaussienne}\right] = \frac{1 + 6\,y^2 + 3\,y^4}{(1 + y^2)^2}$$

$$\left[3, \text{gaussienne}\right] = \frac{1 + 10\,y^2 + 15\,y^4}{(1 + 3\,y^2)^2}$$

$$\left[4, \text{gaussienne}\right] = \frac{(1 + 15\,y^2 + 45\,y^4 + 15\,y^6)(1+y^2)}{(1 + 6\,y^2 + 3\,y^4)^2}$$

$$\left[5, \text{gaussienne}\right] = \frac{1 + 21\,y^2 + 105\,y^4 + 105\,y^6)(1 + 3\,y^2)}{(1 + 10\,y^2 + 15\,y^4)^2}$$

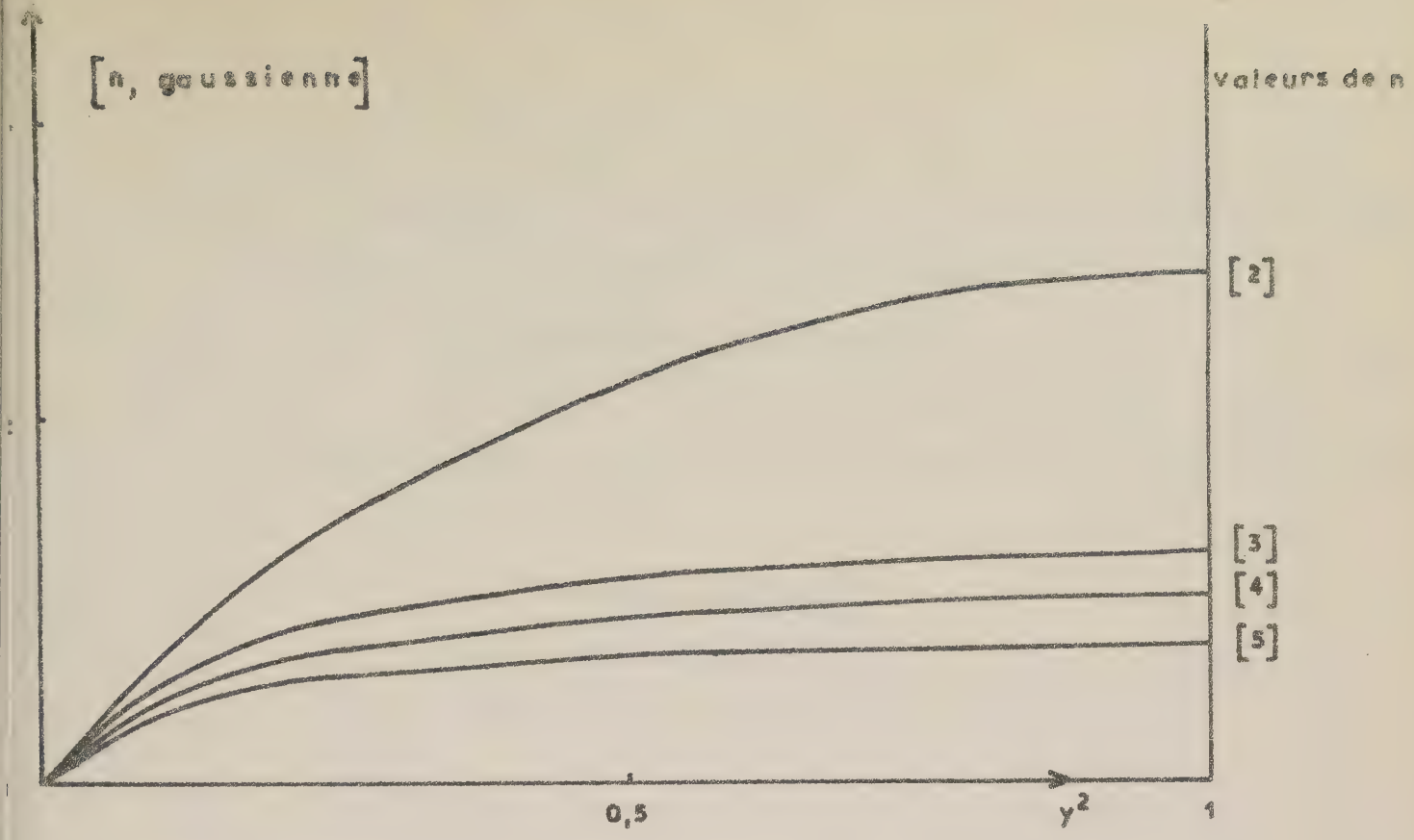
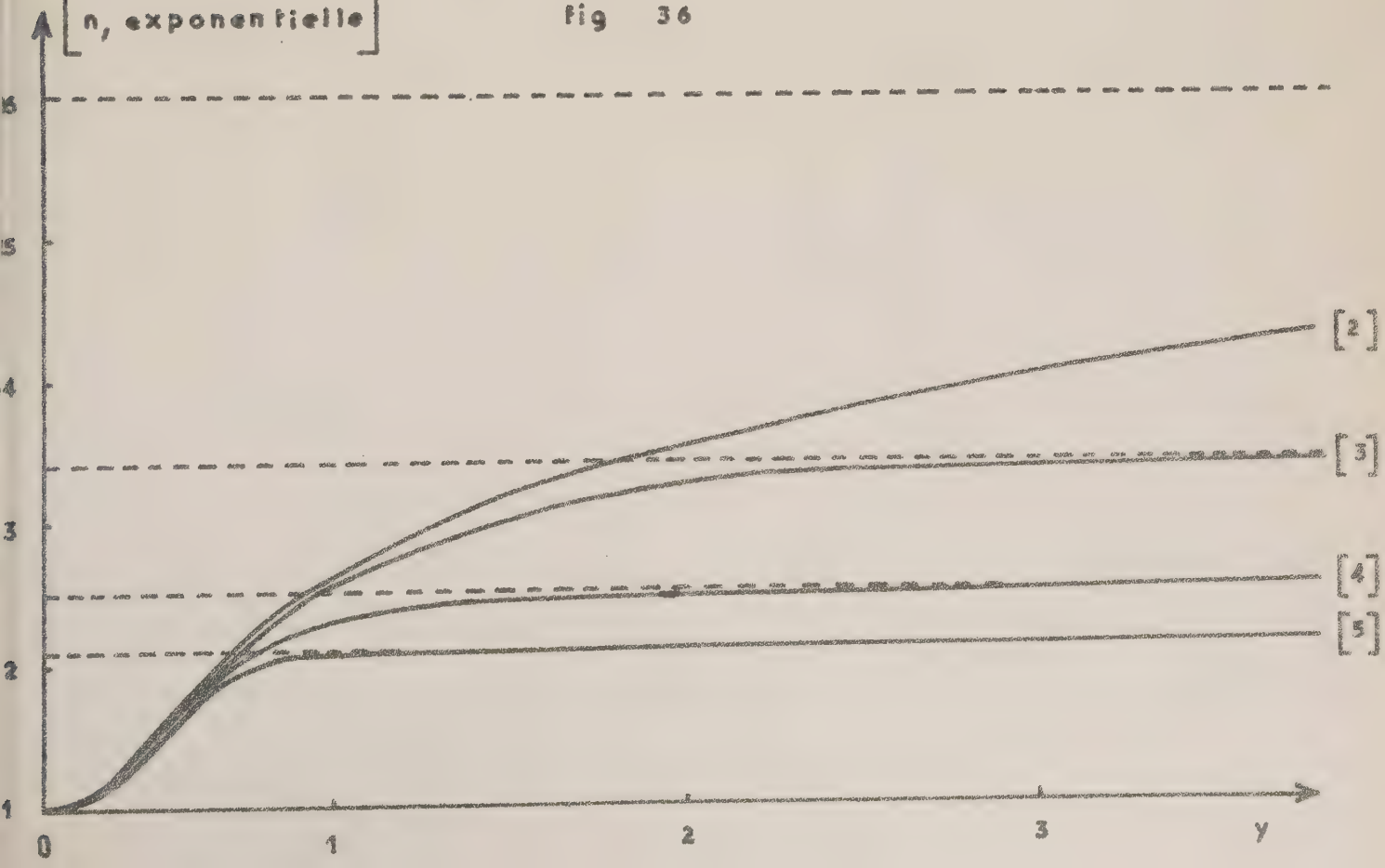

[n, gaussienne]
valeurs de n
[2]
[3]
[4]
[5]
0,5
y^2
1

Fig 35

Fig 36


[n, exponentielle]
6
5
4
3
2
1
[2]
[3]
[4]
[5]
0
1
2
3
y

Les valeurs de ces rapports restent insuffisantes dans le cas de l'échantillon N° 3 mais peuvent être utiles pour d'autres specimens. Elles sont portées en fonction de y^2 sur la figure 35.

2°/ Distributions asymétriques

Si l'on en juge par la distribution que GEN et PETINOV (12) ont déterminée sur des microparticules obtenues par leur technique d'aérosols, il est vraisemblable que l'allure de u (r) soit asymétrique.

a) décroissante exponentielle

Soit la fonction normalisée :

$$u(r) = \frac{1}{L} e^{-\frac{r - r'_o}{L}} \quad \text{si} \quad r \geqslant r'_o$$

$$u(r) = 0 \quad \text{si} \quad r < r'_o$$

Une telle distribution dont l'allure est la suivante (fig. 37 a) :

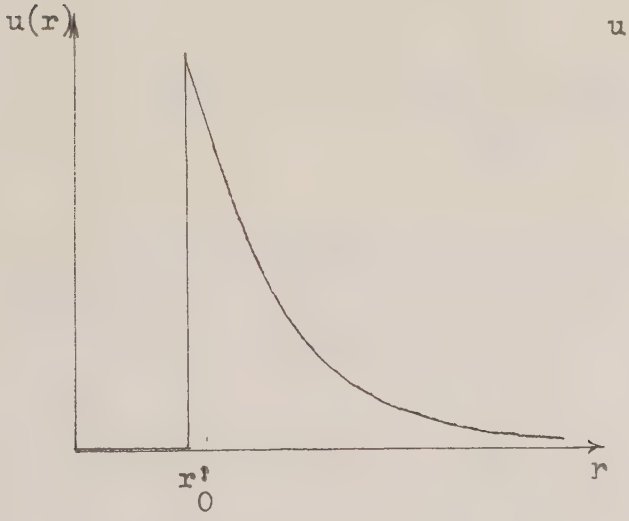


figure 37 a

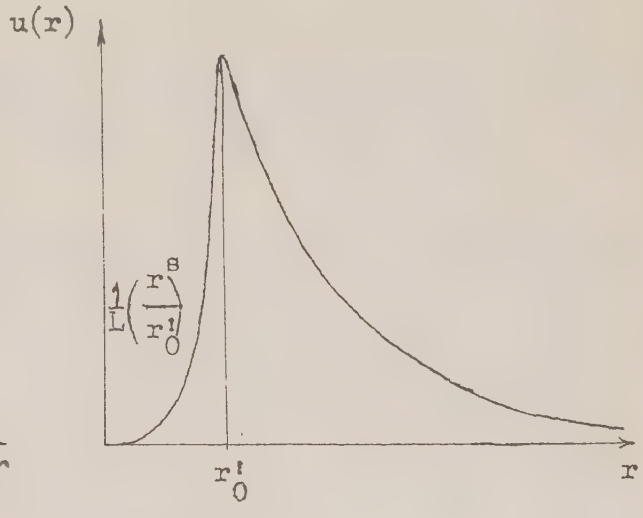


figure 37 b

ressemble beaucoup au modèle de la figure 37 b si, pour $0 \leqslant r \leqslant r'_o$, u(r) peut être décrite par $\frac{1}{L}\left(\frac{r}{r_o}\right)^s$ avec $s \gg 1$ (cette partie ne contribuera que très peu aux moments). La distribution de GEN et PETINOV est semblable à celle de la figure 37 b.

En utilisant la relation :

$$\int_{r_0}^{\infty} r^n \frac{e^{-\frac{r - r'_0}{L}}}{L} dr = r'^n_0 + n L \int_{r_0}^{\infty} r^{n-1} \frac{e^{-\frac{r - r'_0}{L}}}{L} dr$$

et en posant : $\frac{L}{r'_0} = y'$ $(0 \leqslant y < \infty)$ nous obtenons :

$$\left[2, \text{ exponentielle}\right] = \frac{1+4\,y + 12\,y^2 + 24\,y^3 + 24\,y^4}{(1 + 2\,y + 2\,y^2)^2}$$

$$\left[3, \text{ exponentielle}\right] = \frac{(1+ 5\,y + 20\,y^2 + 60\,y^3 + 120\,y^4 + 120\,y^5)(1 + y)}{(1 + 3\,y + 6\,y^2 + 6\,y^3)^2}$$

$$\left[4, \text{ exponentielle}\right] = \frac{(1 + 6\,y + 30\,y^2 + 120\,y^3 + 360\,y^4 + 720\,y^6)(1+2\,y +2\,y^2)}{(1 + 4\,y + 12\,y^2 + 24\,y^3 + 24\,y^4)^2}$$

$$\left[5, \text{ exponentielle}\right] = \frac{(1+7y+42y^2+210y^3+840y^4+2520y^5+5040y^6+5040y^7)(1+3y+6y2+6y}{(1+5\,y + 20\,y^2 + 60\,y^3+120\,y^4+120\,y^5)^2}$$

Bien que ces rapports puissent prendre des valeurs suffisamment grandes (fig.36), ce modèle n'est pas encore satisfaisant (du moins pour l'échantillon N° 3) car pour toute valeur de y, les rapports croissent avec n. Il n'en est rien de nos résultats numériques.

b) décroissance en $r^{-\alpha}$ (α entier positif)

Nous avions déja remarqué que le produit d'un créneau par une fonction en $\frac{1}{r^\alpha}$ pourrait fournir des rapports $\left[n, u(r)\right]$ plus importants. En outre, nous pouvons observer que :

$$\frac{4}{3}\, u\,(r)\, r^3\, dr$$

représente le volume des particules de rayon compris entre r et r + dr

par unité de volume de l'échantillon. Comme il serait vraisemblable que la distribution $r^3 u(r)$ fut un créneau, nous pourrions ainsi justifier de prendre pour $u(r)$ le produit d'un créneau par $\frac{1}{r^3}$. Ces modèles sont eux aussi comparables à celui de la figure 37 b.

Nous avons calculé et représenté les variations des rapports

$$\left[n, \text{ créneau } \cdot \frac{1}{r^{\alpha}}\right] = \left[n - \alpha \text{ , créneau}\right]$$

avec y^2 en complétant simplement la série X 22 des rapports $\left[n, \text{ créneau}\right]$ pour $n < 2$

$$\left[1 \text{ , créneau}\right] = \frac{(1 + y^2) \log \frac{1+y}{1-y}}{2y}$$

X.23

$$\left[0, \text{ créneau}\right] = \frac{1 + y^2/3}{1 - y^2}$$

$$\left[-1, \text{ créneau}\right] = \frac{4y^2}{(1-y^2)^2 (\log \frac{1+y}{1-y})^2}$$

$$\left[-2, \text{ créneau}\right] = \frac{1 + y^2/3}{1 - y^2}$$

Nous avons remarqué que les termes suivants, en $n - \alpha \leqslant -2$ possèdent, comme les autres d'ailleurs, la propriété :

$$\left[n - \alpha \text{ , créneau}\right] = \left[-2 - (n - \alpha) \text{, créneau}\right]$$

Cette propriété permet l'accord de telles distributions avec nos résultats numériques.

C) APPLICATION

Pour l'échantillon N° 3, nous allons déterminer les valeurs de α et de y en utilisant les courbes de la figure 34. Connaissant les grandeurs numériques des rapports $\left[n - \alpha, \text{ créneau}\right]$ et la marge des erreurs possibles, il apparaît déjà que seules les courbes pour lesquelles :

$$-3 \leqslant n - \alpha \leqslant 1$$

doivent être considérées. Puisque $2 \leqslant n \leqslant 5$, deux solutions sont envisagées :

$$\alpha = 4 \qquad\qquad \alpha = 5$$

La solution $\alpha = 4$ ne peut correspondre à une seule et même valeur de y; seule la solution $\alpha = 5$ et $y \sim 0{,}8$ à $0{,}85$ sera retenue.

Il serait possible d'améliorer noire modèle en prenant pour α une valeur comprise entre 5 et 6. Ce calcul tient compte des rapports des pentes $\frac{p_1}{p_2}$ et $\frac{p'_1}{p'_2}$ mais nous devons encore ajuster les pentes elles mêmes par le paramètre $q^2 \gamma^2 r_o^2 = \gamma^2 t_2^2 (r_o)$

Avec $\alpha = 5$ et $y \sim 0{,}85$ précisons les pentes :

$$p_1 = \frac{2y}{\text{Log } \frac{1+y}{1-y}} \gamma^2 t_2^2 (r_o) \sim 0{,}70\, \gamma^2 t_2^2 (r_o)$$

$$p_2 = \frac{\text{Log } \frac{1+y}{1-y}}{2y} (1-y^2)^2 \gamma^2 t_2^2 (r_o) \sim 0{,}13\, \gamma^2 t_2^2 (r_o)$$

$$p'_1 = (1+y^{2/3}) \gamma^2 t_2^2 (r_o) \sim 1{,}25\, \gamma^2 t_2^2 (r_o)$$

$$p'_2 = (1-y^2) \gamma^2 t_2^2 (r_o) \sim 0{,}3\, \gamma^2 t_2^2 (r_o)$$

En prenant :

$$\gamma^2 t_2^2 (r_o) \sim 15 \text{ Oersted}^2 \text{ soit } \frac{1}{\gamma t_2 (r_o)} \sim 0{,}25 \text{ Oersted}$$

nous pouvons accorder approximativement ces valeurs théoriques que nous portons sur le tableau N° 4 avec les valeurs expérimentales du même tableau.

Une telle distribution u (r) est suffisamment simple pour permettre le calcul direct des formes de raie :

$$X'' = \frac{1}{2}\,\frac{V'}{A_o}\,\omega_o q X_o \int_{r_o(1-y)}^{r_o(1+y)} \frac{dr}{r\,(1+b'^2\,r^2)} = \frac{1}{2}\,\frac{V'}{A_o}\,\omega_o q X_o \int_{br_o(1-y)}^{br_o(1+y)} \frac{dx}{X(1+x^2)}$$

$$X'' = \frac{1}{4}\,\frac{V'}{A_o}\,\omega_o X_o\, q\ \mathrm{Log}\left[\left(\frac{1+y}{1-y}\right)^2\ \frac{1+b'^2\,r_o^2\,(1-y)^2}{1+b'^2\,r_o^2\,(1+y)^2}\right]$$

avec $A_o = \int_{r_o(1-y)}^{r_o(1+y)} \frac{dr}{r^2} = \frac{2y}{r_o(1-y^2)}$

$$X'' = \frac{V'}{8y}\,X_o(1-y^2)\,t_2(r_o)\,\mathrm{Log}\left[\left(\frac{1+y}{1-y}\right)^2\ \frac{1+\gamma^2\,t_2^2\,(r_o)\,(1-y)^2\,\Delta H^2}{1+\gamma^2\,t_2^2\,(r_o)\,(1+y)^2\,\Delta H^2}\right]$$

Connaissant y et $\gamma^2\,t_2^2\,(r_o)$ nous pouvons tracer les variations de X'' avec ΔH et comparer ce résultat avec la raie observée (fig.38) . Nous pouvons aussi calculer Δ_o défini par :

$$\frac{1+\gamma^2\,t_2^2\,(r_o)\,(1-y)^2\,\Delta_o^2}{1+\gamma^2\,t_2^2(r_o)(1+y)^2\,\Delta_o^2} = \frac{1-y}{1+y}$$

$$\Delta_o^2 = \frac{1}{\gamma^2\,t_2^2\,(r_o)\,(1-y^2)} = \frac{1}{\gamma^2\,t_2^2\,(r_o\sqrt{1-y^2})}$$

Le pic de la distribution se situe en $r_o' = r_o\,(1-y)$

$$r_o(1-y) < r_o\sqrt{1-y^2} < r_o$$

c'est à dire :

$$\frac{1}{\gamma\,t_2(r_o)} < \Delta_o < \frac{1}{\gamma\,t_2\,(r'_o)}$$

soit numériquement

$$0{,}25\ \text{Oersted} < 0{,}45\ \text{Oersted} < 1{,}25\ \text{Oersted}$$

La largeur de raie mesurée expérimentalement vaut environ 0,35 Oersted, ce qui diffère peu de la valeur prévue : 0,45 Oersted. Il faut donc noter

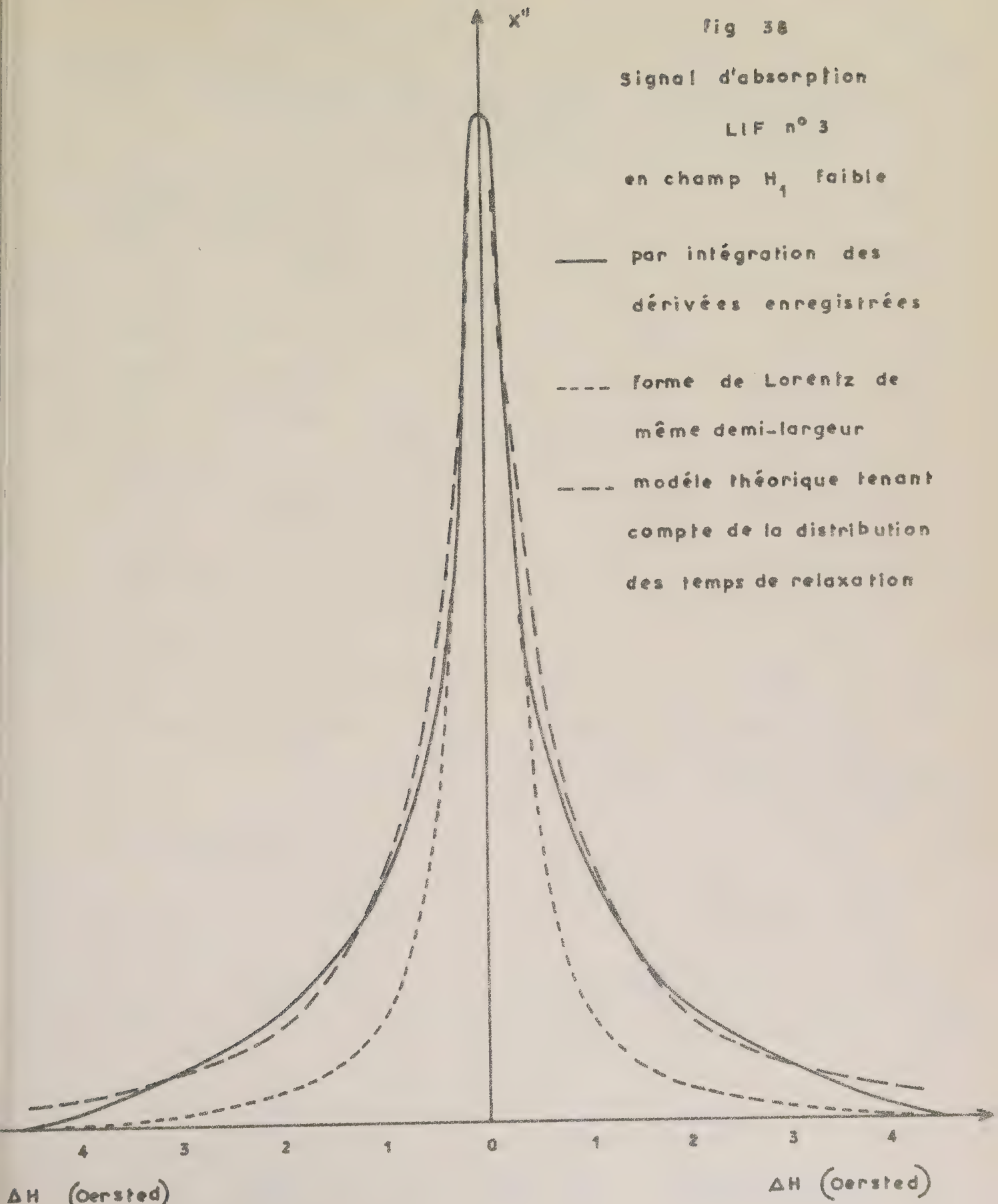


fig 38

Signal d'absorption

LiF n° 3

en champ H_1 faible

—— par intégration des dérivées enregistrées

---- forme de Lorentz de même demi-largeur

— — — modèle théorique tenant compte de la distribution des temps de relaxation

qu'elle est très nettement inférieure à celle que donneraient des particules de rayon r_o' correspondant au pic de u (r) : 1,25 Oersted. Pour notre exemple nous remarquons que le rayon moyen relatif à la largeur de raie vaut :

$$r_o\sqrt{1-y^2} = \sqrt{\frac{\int_o^\infty r^5 u(r)\,dr}{\int_o^\infty r^3 u(r)\,dr}} = \sqrt{\frac{\int_o^\infty r^2\,[r^3\,u(r)]\,dr}{\int_o^\infty r^3 u(r)\,dr}}$$

d'après X.22 et X.23

$r^3u(r)$: distribution des volumes des particules de même rayon ou encore :

$$r_o\sqrt{1-y^2} = \sqrt{r_o(1-y)\cdot\ r_o(1+y)}$$

moyenne géométrique des extrémités de la distribution.

Nous pouvons retrouver les ordonnées à l'origine des asymptotes en champ $\overrightarrow{H_1}$ fort aux courbes Δ^2 en fonction de H_1^2 :

absorption : $$\frac{1}{\gamma^2 t_2^2\,(r_o)}\ \frac{r_o^2\int_o^\infty u(r)\,dr}{\int_o^\infty r^2 u(r)\,dr} = \frac{1}{\gamma^2\ t_2^2\ (r_o)}\ \frac{1+y^2}{(1-y^2)^2} \sim 1,20$$

dispersion : $$\frac{1}{\gamma^2\ t_2^2(r_o)}\ \frac{r_o^2\int_o^\infty r\ u(r)dr}{\int_o^\infty r\ u(r)\,dr} = \frac{1}{\gamma^2\ t_2^2\ (r_o)}\ \frac{1+y^{2/3}}{(1-y^2)^2} \sim 0,95$$

(suivant X.17 et X.19)

Ces valeurs concordent bien avec nos résultats expérimentaux.

Le signal de dispersion se calcule lui aussi de façon explicite :

$$X' = x'\,\Delta H\int_{r_o(1-y)}^{r_o\ (1+y)} \frac{dr}{1+b^2\,r^2} = \frac{x'\,\Delta H}{b}\,\mathrm{Arctg}\ \frac{2y\ br_o}{1+b^2\ r_o^2(1-y^2)}$$

et en champ faible $\overrightarrow{H_1}$:

$$X' = \frac{x'\,r_o}{\gamma\,t_2(r_o)}\ \mathrm{Arc\ tg}\ \frac{2\,y\,\gamma\,t_2\,(r_o)\,\Delta H}{1+\gamma^2\ t_2^2\ (r_o)\,\Delta H^2(1-y^2)}$$

$$\frac{dX'}{d\Delta H} = 2\ y\ x'\ r_o\cdot\ \frac{1-\gamma^2 t_2^2\ (r_o)\,\Delta H^2\ (1-y^2)}{\left[1+\gamma^2\ t_2^2\ (r_o)\,\Delta H^2(1-y^2)\right]^2+4\ y^2\ \gamma^2 t^2{}_2(r_o)\,\Delta H^2}$$

$$\frac{dX'}{d\Delta H} = 0 \quad \text{pour} \quad \Delta H = \pm\ \frac{1}{\gamma\ t_2(r_o)\sqrt{1-y^2}} = \pm\ \Delta_0$$

A la résonance:

$$\left(\frac{dX'}{d\Delta H}\right)_{\Delta H=0} = -\frac{1}{2}V'\omega_o X_o\,t_2(r_o)\frac{1-y^2}{2y}\ \frac{1}{H_1}\ \mathrm{Ar\ tg}\ \frac{2y\gamma t_2(r_o)H_1}{1+\gamma_2^2 t_2^2(r_o)(1-y^2)H_1^2}$$

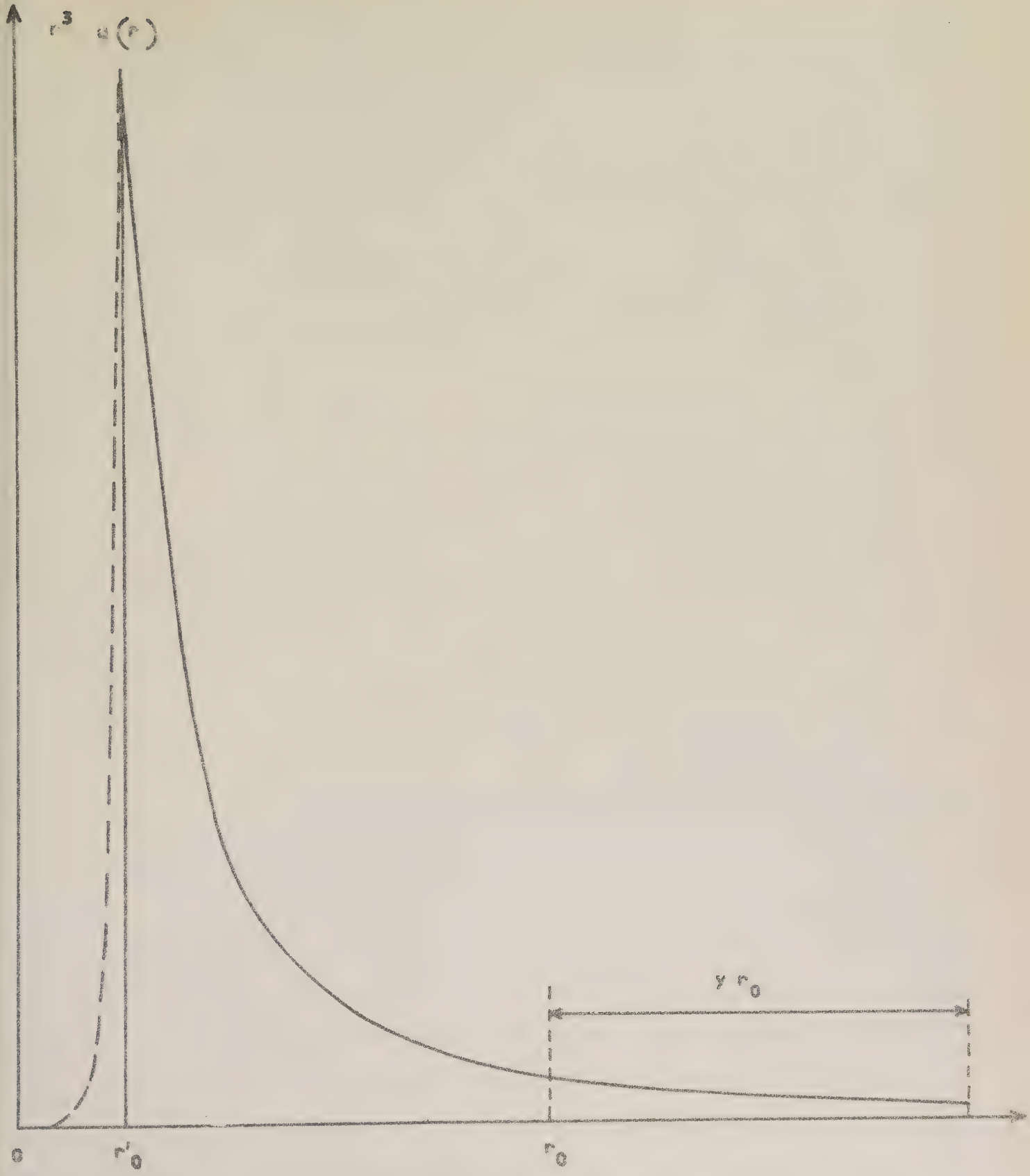


fig 39 distribution des volumes des particules de même rayon

Cette égalité en champ $\vec{H_1}$ faible de Δ_o avec la demi distance entre les deux zéros de $\frac{dX'}{d\Delta H}$, vérifiée par l'expérience, n'a rien de général et provient uniquement de notre modèle de distribution.

Les résultats expérimentaux (d'après les figures 28 et 29) et théoriques sur les largeurs de raie sont confrontés dans le tableau suivant :

LIF N° 3	absorption		dispersion	
	$\vec{H_1}$ faible	asymptote $\vec{H_1}$ fort	$\vec{H_1}$ faible	asymptote $\vec{H_1}$ fort
valeurs expérimentales	$0,30^2$ à $0,35^2$	1 $\pm$ 0,2	$0,30^2$ à $0,35^2$	0,7 $\pm$ 0,2
valeurs théoriques	0,45	1,20	0,45	0,95

TABLEAU N° 5

Différentes ordonnées à l'origine des courbes Δ_a^2 et Δ_d^2 en fonction de H_1^2

Ce modèle, bien que sommaire, décrit nos résultats expérimentaux de façon satisfaisante.

Pour déterminer la probabilité ε connaissant la vitesse des électrons de Fermi (I.1), il faut connaître le rayon des particules. Pour plus de précision, il est nécessaire de savoir quelle est la distribution des rayons surtout lorsqu'elle est large. D'après les travaux précédents (13), les rayons des particules sont compris entre quelques centaines et quelques milliers d'Angstroems (fig.39). Les plus grosses particules ont des rayons qu'on peut tout juste considérer comme petits devant l'épaisseur de peau.

Chez les autres échantillons, les rapports de pente $\frac{p_1}{p_2}$ et $\frac{p'_1}{p'_2}$ sont moins grands et il est difficile de préciser si les distributions ressemblent aux modèles en créneau, gaussien, etc... Néanmoins l'effet du traitement thermique sur la largeur de la distribution apparaît très nettement lorsque les courbes de saturation s'éloignent des droites obtenues selon Bloch.

C O N C L U S I O N

Après avoir précisé les difficultés de la saturation pour les métaux en grosses particules, nous avons mis à l'essai plusieurs techniques de dispersion des métaux alcalins en microparticules.

En nous attachant au cas particulier des globules de lithium créés par irradiation aux neutrons thermiques du fluorure de lithium, nous avons montré que la finesse et la forme des raies varient avec le traitement thermique.

Tout en confirmant l'exactitude de l'hypothèse concernant l'importance de la relaxation par la surface, l'introduction d'une distribution des tailles des particules a permis de relier la forme des raies en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible aux mesures de saturation. En même temps, nous avons pu justifier l'égalité des temps de relaxation t_1, t_{1x} et t_2 et la validité pour chaque particule des équations de Bloch. Nous avons montré de plus par la mesure du champ local que les interactions dipolaires ne contribuent pas à la largeur de raie.

Enfin, à partir de la saturation des amplitudes à la résonance, nous avons élaboré un modèle approximatif de distribution qui nous a néanmoins servi à retrouver la forme des raies en champ $\overrightarrow{H_1}$ faible ainsi que la saturation des largeurs de raie.

A P P E N D I C E A

DIFFUSION - EFFET de PEAU ANORMAL

I°/ THEORIE CLASSIQUE DE LA DIFFUSION

La distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ des électrons de conduction dans l'espace des phases satisfait à l'équation intègro différentielle de Boltzmann. Lorsque l'intégrale sur les chocs des électrons avec les phonons et les impuretés permet de définir un temps de relaxation τ_r, l'équation de Boltzman s'écrit :

$$A_1 \qquad \frac{\partial f}{\partial t} + \mathrm{div}_{\vec{r}} f\,\dot{\vec{r}} + \mathrm{div}_{\vec{p}} f\,\dot{\vec{p}} = -\frac{f - f_o}{\tau_r}$$

f_o : distribution à l'équilibre thermique

$$f_o = \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3} \qquad \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$; température T constante

Puisque le nombre d'électrons se conserve pendant les chocs, par intégration de l'équation A_1 sur l'espace des moments nous obtenons l'équation de conservation suivante :

$$A_2 \qquad \frac{\partial N}{\partial t} + \mathrm{div}\ N\langle\vec{v}\rangle = 0 \qquad\qquad \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m^*}$$

avec :

$$N(\vec{r}, t) = \int f_o\, dp^3 = \int f\, dp^3 \qquad N\langle\vec{v}\rangle = \int f\,\vec{v}\, dp^3$$

Il doit donc exister une relation entre l'énergie de Fermi E_F figurant dans f_o et la densité locale instantanée N des électrons :

$$\frac{\partial E_F}{\partial N} = \frac{m^* v_F^2}{3N}$$

En prenant $f = f_o$ à l'ordre zéro, au premier ordre et en l'absence de forces extérieure ($\vec{\dot{p}} = 0$: div $\vec{\dot{r}} = 0$) nous obtenons :

$$\frac{\partial f_o}{\partial t} + \vec{v}\ \overrightarrow{\text{grad}}\ f_o \sim - \frac{f - f_o}{\tau_r}$$

soit encore :

$$f \sim f_o - \tau_r\left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right)\left(\frac{\partial E_F}{\partial N}\right)\left(\frac{\partial N}{\partial t} + \vec{v}\ \overrightarrow{\text{grad}}\ N\right)$$

et :

$$N\langle\vec{v}\rangle \sim - D_o\ \overrightarrow{\text{grad}}\ N$$

avec :

A.3 $$D_o = + \frac{1}{3} v_F^2 \tau_r = \frac{1}{3} v_F \Lambda$$

Dans cette approximation, l'équation A_2 s'écrit :

A.4 $$\frac{\partial N}{\partial t} = D_o \text{ Laplacien } N$$

En présence d'un champ magnétique $\vec{H_o}$ constant et d'un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}(\omega)$

$$\vec{p} = - e\left[\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \wedge \frac{\vec{H_o}}{c}\right]$$

Cela conduit à introduire d'une part un libre parcours moyen Λ anisotrope par rapport à la direction de $\vec{H_o}$ lorsque $\omega_c \tau_r > 1$ (22).

$$\Lambda^2 = v_F^2 \tau_r^2 \left[\cos^2\theta + \frac{\sin^2\theta}{1 + (\omega_c \tau_r)^2}\right]$$

$\Lambda(\theta)$: libre parcours moyen dans la direction faisant un angle θ avec $\vec{H_o}$

$\Lambda(0) = v_F \tau_r$; $\Lambda(\theta) \sim \frac{v_F}{\omega_o}$ = rayon des orbites cyclotroniques si $\omega_c \tau_r \gg 1$

et d'autre part une conductibilité électrique

$$\sigma = \frac{N e^2 \Lambda}{m^* v_F} \frac{1 + i\omega\tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}$$

telle que :

$$N\langle\vec{v}\rangle \sim - D_o\ \overrightarrow{\text{grad}}\ N - \frac{\sigma}{e}\vec{\mathcal{E}}$$

Résolvons [40] l'équation de la diffusion (A_4) à une seule dimension lorsqu'en $t_o = 0$ N_o électrons se trouvent en z_o

$$N(z, t) = G_o(z, z_o, t) = N_o(4\pi D_o t)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{(z-z_o)^2}{4 D_o t}}$$

Au temps t la moyenne du carré de leur position vaut :

$$\langle z^2 \rangle = 2 D_o t$$

On peut dire que le temps moyen mis pour parcourir la distance d est :

$$t_d = \frac{d^2}{2 D_o} \quad \text{soit} \quad t_D = \frac{\delta_p^2}{2 D_o} = \frac{3 \delta_p^2}{2 \Lambda v_F}$$

Si la durée de vie du spin est t_2, il parcourt pendant ce temps la distance :

$$\delta_{mag} = \sqrt{2 D_o t_2} = \sqrt{\frac{2}{3} v_F^2 \zeta_r t_2} \sim v_F (\zeta_r t_2)^{\frac{1}{2}}$$

En général $\delta_{mag} \gg \delta_p$

II.- EFFET de PEAU ANORMAL [42]

Il se produit lorsque le champ électromagnétique agissant sur un électron varie rapidement entre deux chocs successifs de ce dernier avec le réseau. La résolution de l'équation de Boltzmann devient plus délicate et dépend de l'état de la surface (réflexion ou diffusion des électrons).

Quand l'épaisseur de peau normale est plus petite que le libre parcours moyen (hautes fréquences - basses températures) on conçoit de façon intuitive que tous les électrons ne participent pas à l'absorption et à la réflexion de l'onde électromagnétique. Seuls ceux des électrons qui se meuvent à l'intérieur de la peau effective sur la plus grande partie de leur libre parcours moyen peuvent emprunter quelque énergie au champ électrique (fig.40).

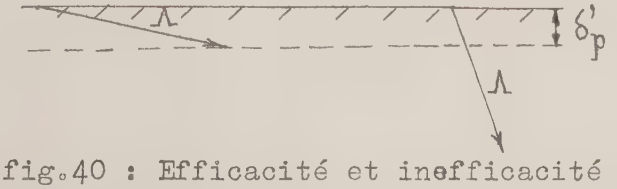


fig.40 : Efficacité et inefficacité des électrons.

Si l'on admet que le nombre des électrons efficaces est proportionnel au rapport $\frac{\delta_p}{\Lambda}$ avec le coefficient C

$$\sigma' = \frac{N e^2 \Lambda}{m^* v_F} \cdot C \frac{\delta'_p}{\Lambda} = \sigma C \frac{\delta'_p}{\Lambda}$$

L'épaisseur de peau devient :

$$\delta'_p = \frac{c}{\sqrt{2\pi\omega C \frac{\delta'_p}{\Lambda} \sigma}} = \frac{\delta_p}{\sqrt{C \frac{\delta'_p}{\Lambda}}}$$

On en tire :

$$\delta'_p = (\delta_p)^{2/3} \left(\frac{\Lambda}{C}\right)^{1/3}$$

$$\sigma' = \left[\frac{c^2}{2\pi} \alpha \frac{\sigma}{\Lambda} \frac{1}{\omega}\right]^{1/3}$$

L'impédance de surface qui dépend de l'état de celle-ci peut s'écrire :

$$Z_o(0) = \left| Z_o \right| e^{i\varphi}$$

La phase φ joue le rôle le plus important en mélangeant les termes X' et X"

effet de peau normal $\varphi = \pi/4$

effet de peau complètement anormal $\varphi = \pi/3$

A P P E N D I C E B

FONCTION de RELAXATION et SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

La susceptibilité tensorielle, relie l'aimantation induite $\overrightarrow{M} - \overrightarrow{M_o}$ au champ magnétique excitateur $2\overrightarrow{H_1}\cos\omega t$

$$\overrightarrow{M} - \overrightarrow{M_o} = 2\,R_e\{X\}\overrightarrow{H_1}\,e^{i\omega t}$$

avec :

$$\overrightarrow{M} = \mathrm{tr}\ \rho\overrightarrow{\mathfrak{M}} \qquad \overrightarrow{M_o} = \mathrm{tr}\ \rho_o\overrightarrow{\mathfrak{M}}$$

ρ_o et ρ : opérateurs densité en l'absence et en la présence de l'excitation

Supposons tout d'abord qu'un champ magnétique constant $\overrightarrow{H_1}$, appliqué depuis $t = -\infty$ soit supprimé au temps t_o. Entre $t = -\infty$ et t_o nous admettrons une distribution de Boltzmann

$$\rho' = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H} - \overrightarrow{H_1}\overrightarrow{\mathfrak{M}} - \mu\mathcal{N})}}{\mathrm{tr}\ e^{-\beta(\mathcal{H} - \overrightarrow{H_1}\overrightarrow{\mathfrak{M}} - \mu\mathcal{N})}} \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

$\mu\mathcal{N}$: opérateur potentiel chimique

$\mathcal{H}$: hamiltonien du système en absence d'excitation

Pour $t > t_o$ nous aurons :

$$\rho = e^{-\frac{i(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})(t - t_o)}{\hbar}}\,\rho'\,e^{+i\frac{(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})(t - t_o)}{\hbar}}$$

et $\overrightarrow{M} = \mathrm{tr}\ \rho'\overrightarrow{\mathfrak{M}}(t - t_o)$

avec $\overrightarrow{\mathfrak{M}}(t-t_o) = e^{\frac{i(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})(t-t_o)}{\hbar}}\overrightarrow{\mathfrak{M}}\,e^{-\frac{i(\mathcal{H} - \mu\mathcal{N})(t - t_o)}{\hbar}}$

En utilisant le développement suivant :

$$e^{-\beta(\mathcal{A}+\mathcal{B})} = e^{-\beta\mathcal{A}}\left\{1 - \int_0^\beta d\lambda\, e^{\lambda\mathcal{A}}\mathcal{B}e^{-\lambda\mathcal{A}} + \int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2\, e^{\lambda_1\mathcal{A}}\mathcal{B}e^{-(\lambda_1-\lambda_2)\mathcal{A}}\mathcal{B}e^{-\lambda_2\mathcal{A}} + \cdots\right\}$$

On obtient au premier ordre en $\overrightarrow{H_1}$: $\overrightarrow{M}(t) - \overrightarrow{M_o} = \left\{\phi(t-t_o)\right\}\overrightarrow{H_1}$

avec pour tenseur :

$$\left\{\Phi(t-t_o)\right\} = \int_0^\beta d\lambda \left\langle \left\{ \vec{\mathcal{M}} \vec{\mathcal{M}}(t-t_o + i\hbar\lambda) \right\} \right\rangle - \beta \left\{ \vec{M}_o \vec{M}_o \right\}$$

Les moyennes sont définies par :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \mathrm{tr}\ \rho_o \mathcal{A} \qquad \text{soit } \vec{M}_o = \langle \vec{\mathcal{M}} \rangle$$

A présent nous pouvons déterminer la réponse à une excitation arbitraire $\vec{H_1}(t)$ introduite adiabatiquement en $t = -\infty$ avec :

$$\vec{H_1}(-\infty) = 0 \qquad \rho(-\infty) = \rho_o$$

$$\vec{M}(t) - \vec{M}_o = \int_{-\infty}^{t} \frac{d\left\{\Phi(t-t')\right\}}{dt'} \vec{H_1}(t')dt' = \left\{\Phi(0)\right\}\vec{H_1}(t) - \int_{-\infty}^{t} \left\{\Phi(t-t')\right\} \frac{d\vec{H_1}(t')}{dt'} dt'$$

Lorsque $\vec{M}_o$ est portée par l'axe Oz et l'excitation $2\vec{H_1}\cos\omega t$ par l'axe Ox, la susceptibilité le long de Ox s'écrit :

B.1
$$\left\{X\right\}_{xx} = \left\{X_o\right\}_{xx} - i\omega \int_0^\infty \left\{\Phi(t)\right\}_{xx} e^{-i\omega t}\, dt = X_o + X$$

B.2
$$\left\{\Phi(t)\right\}_{xx} = G(t) = \int_0^\beta d\lambda \left\langle \mathcal{M}_x\, \mathcal{M}_x(t + i\hbar\lambda) \right\rangle$$

$$\left\{X_o\right\}_{xx} = X_o = \int_0^\beta d\lambda \left\langle \mathcal{M}_x\, \mathcal{M}_x(+i\hbar\lambda) \right\rangle = G(0)$$

$G(t)$ et X_o sont respectivement la fonction de relaxation et la susceptibilité statique. Quant à la susceptibilité complexe $X = X' - iX''$ c'est la transformée de Fourier de la fonction de relaxation :

$$X = -i\omega \int_0^\infty G(t)\, e^{-i\omega t}\, dt$$

A une fonction de relaxation :

$$G(t) = X_o \cos\omega_o t . e^{-\frac{t}{t_2}} = \cos\omega_o t . G_1(t)$$

correspond bien une susceptibilité de type lorentzien

$$X = X' - iX'' \sim -\frac{1}{2} X_o \omega_o i \int_0^\infty e^{\left(-\frac{1}{t_2} + i\Delta\omega\right)t}\, dt$$

B.3
$$X' \sim -\frac{1}{2} X_o \omega_o t_2 \frac{t_2 \Delta\omega}{1+(t_2\Delta\omega)^2} \; ; \; X'' \sim +\frac{1}{2} X_o \omega_o t_2 \frac{1}{1+(t_2\Delta\omega)^2}$$

Les moments de la raie d'absorption peuvent être reliés à $G_1(t)$

Calculons ainsi la susceptibilité statique d'électrons libres soumis à un champ magnétique constant $\overrightarrow{H_o}$:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o = \sum_{k\sigma} \mathcal{N}_{k\sigma} \cdot E_k$$

$$\mathcal{M}_z = \frac{\gamma\hbar}{2} \sum_k (\mathcal{N}_{k+} - \mathcal{N}_{k-})$$

$\mathcal{N}_{k\sigma}$: opérateur nombre d'électrons sur le niveau (k, σ)

σ : variable de spin; sa valeur propre le long de l'axe de quantificatio

vaut $\pm \frac{1}{2}$

$$X_o = \int_0^\beta d\lambda \langle \mathcal{M}_z^2 \rangle = \beta \langle \mathcal{M}_z^2 \rangle$$

$$X_o = \frac{\beta \gamma^2 \hbar^2}{4} \sum_{k\,k'} \langle \mathcal{N}_{k+} \mathcal{N}_{k'+} + \mathcal{N}_{k-} \mathcal{N}_{k'-} - 2\mathcal{N}_{k-} \mathcal{N}_{k'+} \rangle$$

$k=k'$ $\langle \mathcal{N}_{k+}^2 + \mathcal{N}_{k-}^2 - 2\,\mathcal{N}_{k-}\,\mathcal{N}_{k+} \rangle = 2\,f_k - 2\,f_k^2$

$k \neq k'$ $\langle \mathcal{N}_{k+}\,\mathcal{N}_{k'+} + \mathcal{N}_{k-}\,\mathcal{N}_{k'-} - 2\mathcal{N}_{k-}\,\mathcal{N}_{k'+} \rangle = 2\,f_k\,f_{k'} - 2\,f_k\,f_{k'} = 0$

$$X_o = \frac{\gamma^2\hbar^2}{4} \sum_k 2\beta\, f_k\,(1-f_k) = -\frac{\gamma^2\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\partial f_k}{\partial E_k}$$

$$X_o \sim -\frac{\gamma^2\hbar^2}{2} \int d\,E_k\, n\,(E_k)\, \frac{\partial f_k}{\partial E_k}$$

B.4 $$X_o \sim \frac{\gamma^2\hbar^2}{2}\, n\,(E_F)$$

$n\,(E_F)$: densité des niveaux sur la surface de Fermi

A P P E N D I C E C

LARGEUR et FORME des RAIES OBSERVEES sur les ECHANTILLONS EPAIS

I.- DIFFUSION des SPINS dans la PEAU du METAL

Un spin passe dans la peau un temps moyen $t_D = \frac{\delta_p^2}{2 D_o}$

Supposons que tout spin qui quitte la peau a une grande probabilité d'y revenir avant de s'être retourné à nouveau. Le champ hyperfréquence qu'il subit est modulé par ses passages dans δ_p :

$$H_1(t) = F(t)\, e^{+ i \omega t} + c.c.$$

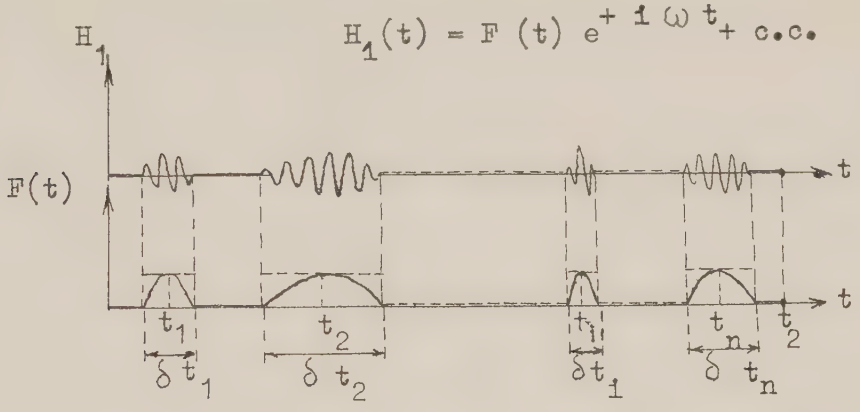


Figure 41

Tout se passe comme si la fréquence du champ $\overrightarrow{H_1}$ appartenait à une bande de largeur t_D^{-1} , centrée sur ω . En fait nous allons montrer que même lorsque $t_D < t_2$ soit $t_D^{-1} > t_2^{-1}$ la largeur de la raie reste t_2^{-1} bien que son intensité et sa forme varient.

Prenons donc $t_D < t_2$ et admettons que F (t) soit formé de créneaux de largeur moyenne t_D et de même amplitude.

En négligeant le terme non résonnant, X (ω)transformé de Fourier de G (t) F (t) s'écrit :

$$X(\omega) \sim -\frac{1}{2}\omega_o X_o \sum_{i=1}^{\infty} \int_{t_i - \delta t_i/2}^{t_i + \delta t_i/2} e^{-\left(\frac{1}{t_2} + i\,\Delta\omega\right)t}\, dt$$

$$X\ (\omega) \sim -\frac{1}{2}\,\omega_o\,X_o \sum_{t_1}^{t_n \leq t_2} \int_{t_i-\frac{\delta t_i}{2}}^{t_i+\frac{\delta t_i}{2}} e^{-i\Delta\omega t}\,dt$$

$$X''(\omega) \div \sum_{t_1}^{t_n \leq t_2} \delta t_i \cos \Delta\omega t_i \; \frac{\sin \frac{\Delta\omega \delta t_i}{2}}{\frac{\Delta\omega \delta t_i}{2}} = \sum_i a_i(\omega)$$

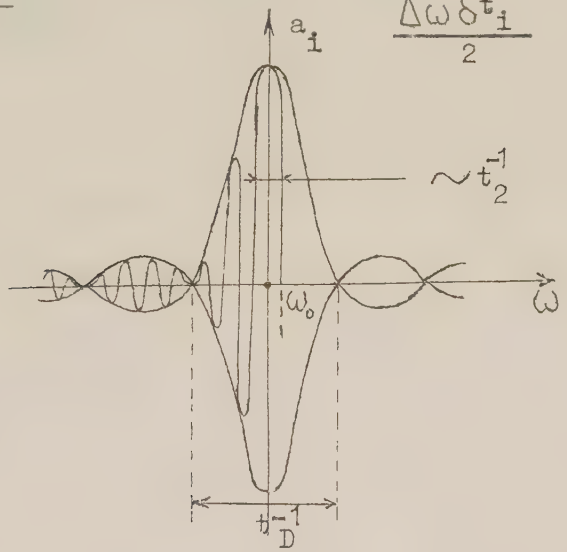


FIGURE 42

Tous les termes $a_i(\omega)$ se superposent au centre ($\omega \sim \omega_o$) pour donner une grande raie de largeur t_2^{-1} alors que sur les ailes ils forment une raie de faible amplitude et de largeur t_D^{-1}.

La diffusion des spins dans la peau ne modifie pas la largeur de la raie mais contribue à ses ailes.

Dans la partie suivante, nous allons montrer comment la diffusion influe sur la forme de la raie, si ce n'est sur sa largeur.

II.- FORME des RAIES OBSERVEES sur les ECHANTILLONS EPAIS.

Reprenons l'expression III.2 de l'aimantation.

$$\vec{M}(\vec{r}) \sim -\frac{1}{2}\,iX_o\,\omega_o \int_0^\infty e^{-\left[\frac{1}{\tau_2} + i(\omega-\omega_o)\right]t} \int_0^{z_o} dz'\,G_o(z',z,t)\left[\vec{S}^*.\vec{H}_1(z')\right]\vec{S}$$

et explicitons $G_o(z', z, t)$ pour un échantillon très épais, limité du côté de z négatif par le plan z = 0.

$$G_o(z', z, t) = \frac{e^{-\frac{(z-z')^2}{4 D_o t}} + e^{-\frac{(z+z')^2}{4 D_o t}}}{\sqrt{4\pi D_o t}}$$

La relaxation en surface sera inefficace : $t'_2 \sim t_2$

I°/ Cas des temps de relaxation courts

Le terme $e^{-\frac{t}{t_2}}$ décroîtra rapidement; aussi il suffira de tenir compte des intervalles de temps plus courts ou de l'ordre de t_2. $\overrightarrow{H_1}(z)$ n'est appréciable que sur des distances de l'ordre de δ_p. Si $t_2 \ll t_D$ on peut prendre :

$$G_o(z', z, t) \sim \delta(z - z')$$

On retrouve le résultat classique B_3 d'une aimantation localement proportionnelle à $\overrightarrow{H_1}$. Pour un champ $\overrightarrow{H_1}$ oscillant perpendiculaire à $\overrightarrow{H_o}$

$$X' \sim -\frac{1}{2} X_o \omega_o t_2 \cdot \frac{t_2 \Delta\omega}{1 + (\Delta\omega t_2)^2}$$

$$X'' \sim \frac{1}{2} X_o \omega_o t_2 \frac{1}{1 + (\Delta\omega t_2)^2}$$

A des termes du deuxième ordre en $\overrightarrow{M}(0)$ près, l'impédance de surface s'écrit :

$$Z(0) = \frac{4\pi}{c} \frac{\left[\overrightarrow{E(0)} \wedge \overrightarrow{H_1(0)}\right] \cdot \overrightarrow{n}}{\left|H_1(0)\right|^2} \sim Z_o(0) \left[1 + \frac{\overrightarrow{M(0)} \cdot \overrightarrow{H_1^*}(0)}{\left|H_1(0)\right|^2} \right]$$

Lorsque l'effet de peau est normal

$$Z_o(0) = \frac{1 + i}{\delta_p \sqrt{}}$$

$$Z(0) \sim \left\{ 1 + i + \frac{1}{2} X_o \omega_o t_2 \left[\frac{i - \Delta\omega t_2}{1 + (\Delta\omega t_2)^2} - i \frac{1 + \Delta\omega t_2}{1 + (\Delta\omega t_2)^2} \right] \right\} \frac{1}{\delta_p \sqrt{}}$$

absorption d'énergie — dispersion de fréquence

Les signaux d'absorption et de dispersion mélangent à partie égale X' et X" qui eux sont des fonctions antisymétriques et symétriques de $\Delta\omega$.

2°/ <u>Cas des temps de relaxation longs</u> .

Cette fois ci, s'il suffit toujours de considérer dans $G_o(z', z, t)$ les intervalles d'espace de l'ordre de δ p, il faut tenir compte d'intervalles de temps qui sont longs.

$$G_o(z', z, t) \sim (\pi D_o t)^{-\frac{1}{2}}$$

et la diffusion intervient dans la forme de X' et de X".

En tenant compte des équations de Maxwell, on obtient une aimantation indépendante de z :

$$\vec{M} = -\frac{X_o \omega_o}{2\omega}\sqrt{\frac{t_2}{D_o}}(1+i\Delta\omega t_2)^{-\frac{1}{2}}\left\{\vec{s}^*\left[\vec{n}\wedge\vec{\mathcal{E}}(o)\right]\right\}\vec{s}$$

Or $(1+i\Delta\omega t_2)^{-\frac{1}{2}} = \dfrac{\eta - i\zeta}{\sqrt{2\left[1+(\Delta\omega t_2)^2\right]}}$

avec :

$$\eta = \left\{\left[1+(\Delta\omega t_2)^2\right]^{\frac{1}{2}}+1\right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\zeta = \frac{\Delta\omega}{|\Delta\omega|}\left\{\left[1+(\Delta\omega t_2)^2\right]^{\frac{1}{2}}-1\right\}^{\frac{1}{2}}$$

Nous pouvons montrer que

$$(X') \underset{z=0}{\div} (\eta+\zeta) \qquad (X'') \underset{z=0}{\div} (\zeta-\eta)$$

Le r ôle de l'impédance de surface consiste à rendre les signaux d'absorption et de dispersion proportionnels à ζ et à η .

B I B L I O G R A P H I E

A.- Résonance paramagnétique électronique des métaux.

1.- T.W GRISWOLD,A.F. KIP et C. KITTEL - Phys.Rev.88, I952, p.95I

2.- G. FEHER et A.F. KIP - Phys.Rev.98, I955, p.337

3.- R.A. LEVY, Phys.Rev.I02, I956, p.31

4.- N.S. GARIF'LANOV - Sov.Phys. JETP 5, I957, p.111

5.-EVESCIAL, N.S. VANDERVEN et R.T. SCHUMACHER - Phys.Rev.I34, I964, p.I286

6.- R.T. SCHUMACHER, T.R. CARVER et C.P. SLICHTER - Phys.Rev.95, I954, p.I089

7.- R.T. SCHUMACHER et W.E. WEHSE - J.Phys.Solids.24, I963, p.297

8.- R. HECHT - Phys. Rev.I32, I963, p.966

9.- T.R. CARVER et C.P. SLICHTER - Phys.Rev.I02, I956, p.975

10.- J.R. ASIK, M.A.BALL et C.P. SLICHTER - Phys.Rev.Letters 16, I966 p.740

11.- Y.W. KIM, R. KAPLAN et P.J. BRAY - Phys.Rev.117, I960, p.740

12.- M.Y. GEN et V.I. PETINOV - Sov.Phys. JETP 2I, I965, p.19

13.- C. TAUPIN - J. Phys. Chem. Solids. 28, I967, p.41

14.- A.W. OVERHAUSER - Phys.Rev.89, I953, p.689

15.- R.J. ELLIOT, Phys.Rev.96, I954, p.266

16.- D. PINES et C.P. SLICHTER - Phys.Rev.100, I955, p.I0I4

17.- V.V. ANDREEV et V.I. GERASIMENKO- Sov.Phys.JETP 8, I959, p.846

18.- Y. YAFET - Solid State Physics vol.N°14.Academic Press-. NEW YORK I963

19.- F.J. DYSON - Phys.Rev.98, I955, p.349

20.- M.I. AZBEL, V.I. GERASIMENKO et I.M. LIFSHITZ - Sov.Phys. JETP, 5, I957, p.986

21.- M.I. AZBEL, V.I. GERASIMENKO et I.M. LIFSHITZ - Sov.Phys.JETP, 8 I959, p.480

22.- M. LAMPE et P.M. PLATZMAN - Phys.Rev.150, I966, p.340

23.- B.W. HOLLAND - Colloque Ampère LJUBLJANA - I966, p.I6I

24.- J.L. MOTCHANE - communication particulière

B.- Principes de la résonance paramagnétique

25.- A.ABRAGAM - Les principes du magnétisme nucléaire P.U.F. PARIS I96I

26.- F. BLOCH - Phys.Rev.70, I946, p.460

27.- N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL et R.V. POUND - Phys.Rev.73, I948, p.679

28.- K. HALBACH - Helv.Phys.Acta - 27, I954, p.259

29.- P.S. HUBBARD et T.J. ROWLAND - J. of Applied Phys.28,I957, p.I275

30.- R. KUBO et K. TOMITA - J. of Phys.Soc.Japan 9, I954, p.888

31.- A.G. REDFIELD - Phys.Rev.98, I955, p.I787

32.- I. SOLOMON et J. EZRATTY - Phys.Rev.I27, I962, p.78

33.- B.N. PROVOTOROV - Sov.Phys. JETP 14, I962, p.II26

34.- O.A. OL'KHOV et B.N. PROVOTOROV - Sov.Phys.JETP 17, I963, p.35I

35.- M. GOLDMAN - J. de Phys.25, I964, p.843

36.- G. THEOBALD - Thèse BESANCON I967

37.- J.G. THEOBALD - Thèse BESANCON I962 - Ann.Phys.7, I962,p.585

38.- G. THEOBALD - D.E.S. BESANCON I963

39.- J.M. MULLER - Ann.Sc. BESANCON 3° série fasc.2, I964

C.- Propriétés physiques et chimiques des métaux.

40.- C. KITTEL - Eléments de physique statistique DUNOD PARIS I96I

4I.- C. KITTEL - Introduction à la Physique de l'état solide. DUNOD PARIS I958

42.- C. KITTEL - Théorie quantique du solide - " " I967

43.- M. LAMBERT - Thèse PARIS I958

44.- M. LAMBERT, C. MAZIERES et A. GUINIER - J. Phys.Chem.Solids I8, I96I, p.I29

45.- A. VANDEN BOSCH - J. de Phys.24, I963, p.569

46.- P.PASCAL - Nouveau Traité de Chimie Minérale MASSON PARIS 1956

47.- A. HATTERER Symposium NOTTINGHAM 1966

48.- M.S. GEN, M.S. ZISKIN et Y.I. PETROV, DAN- SSSR.I27, I959, p.39

N° d'ordre : 67

Jury : MM. J.UEBERSFELD - Président

J. BERNARD)

L. GALATRY) Examinateur

J.L. MOTCHANE)

J.G. THEOBALD)

Vu et permis d'imprimer

BESANCON, le

le DOYEN de la FACULTE des SCIENCES :

R. JACQUEMAIN